COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-NEUVIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

PREMIÈRE PARTIE : JUILLET-AOÛT 1969



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1969

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Action de gros ions sur la structure de l'eau; étude par diffusion.* Note (*) de M. **Bernard Brun**, Mlle **Michèle Servent** et M. **Jean Salvinien**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans un premier travail (1), nous avons étudié par diffusion le comportement de l'eau en présence d'ions fortement hydratés comme le $Li^+Na^+Ca^{2+}$. L'expérience a confirmé le pouvoir structurant de ces ions.

Nous avons étendu le domaine d'étude à celui des ions $K^+Rb^+Cs^+$ et aux premiers chlorures, bromures et iodures de tétraméthyle et éthylamine à 25°C en mesurant le coefficient de self-diffusion de l'eau. Les résultats expérimentaux sont très nets; les sels de lithium et de sodium font diminuer constamment le coefficient de self-diffusion de l'eau tandis que les ions $K^+Rb^+Cs^+$ ont tendance à libérer les molécules d'eau associées par liaison hydrogène. La variation relative D/D_0 du coefficient de self-diffusion de l'eau reste faible pour ces derniers sels.

Le tableau résume l'ensemble des résultats obtenus, en faisant ressortir les particularités relatives à chacun des ions. Nous pouvons signaler que l'effet briseur de structure qui se manifeste à partir de l'ion potassium augmente d'une façon régulière jusqu'à l'ion césium et pour un cation donné, avec la taille de l'anion qui lui est associé. Cet effet varie avec la concentration. Il passe par un maximum pour décroître légèrement au voisinage de la saturation pour l'ion potassium, tandis qu'il croît jusqu'à la saturation pour l'ion Cs^+. Cette évolution est en accord avec les mesures de viscosité [(2), (3)]. Ce résultat est à rapprocher de ceux de conductivité (4) et permet d'expliquer simplement les inversions de conductivité équivalente des ions $K^+Rb^+Cs^+$, observées aux fortes concentrations. En effet, les ions I^- et Cs^+ sont les plus forts briseurs de structure, il en résulte une plus grande mobilité de l'eau et un renforcement des forces d'interaction entre les ions, d'où une formation plus facile de paires d'ions. Nous pouvons donc conclure en disant qu'aux fortes concentrations le coefficient de diffusion de l'eau varie en sens contraire de la conductivité équivalente des ions.

L'évolution du coefficient de self-diffusion de l'eau dans les sels d'ammonium quaternaire conduit à des résultats plus complexes, tout au moins pour les halogénures de tétraméthyl ammonium. Les auteurs concluent soit à un effet briseur de structure, soit à un effet contraire. Ces résultats

TABLEAU.

KCl.

$\sqrt{c}$.	$D.10^5$.
0,71	2,37
1,00	2,35
1,22	2,32
1,41	2,28
1,58	2,23
1,73	2,19
1,87	2,14
2,00	2,10

KBr.

$\sqrt{c}$.	$D.10^5$.
0,60	2,28
0,83	2,34
1,12	2,46
1,31	2,50
1,64	2,49
1,87	2,44

KI.

$\sqrt{c}$.	$D.10^5$.
0,80	2,33
0,99	2,34
1,17	2,41
1,47	2,46
1,82	2,46
1,97	2,45
2,17	2,40

RbCl.

$\sqrt{c}$.	$D.10^5$.
0,71	2,24
0,89	2,26
1,00	2,23
1,22	2,34
1,35	2,39
1,59	2,35
1,75	2,35
2,00	2,40
2,22	2,37
2,38	2,30

RbBr.

$\sqrt{c}$.	$D.10^5$.
0,66	2,29
0,88	2,30
1,31	2,42
1,47	2,44
1,63	2,45
1,88	2,52
1,96	2,55

RbI.

$\sqrt{c}$.	$D.10^5$.
0,63	2,31
0,84	2,36
1,22	2,48
1,46	2,52
1,65	2,59
1,78	2,67
1,96	2,70
2,14	2,60

CsCl.

$\sqrt{c}$.	$D.10^5$.
0,24	2,20
0,71	2,25
0,89	2,26
1,05	2,28
1,45	2,35
1,87	2,30
2,14	2,10
2,27	2,05

CsBr.

$\sqrt{c}$.	$D.10^5$.
0,70	2,36
0,95	2,42
1,22	2,50
1,64	2,65
1,95	2,70

CsI.

$\sqrt{c}$.	$D.10^5$.
0,71	2,36
0,93	2,44
1,05	2,47
1,10	2,50
1,25	2,52
1,32	2,57

ont été obtenus essentiellement par des études thermodynamiques, [(5), (6), (7)]. Il était donc intéressant de reprendre le travail par diffusion à 25°.

Nous avons reporté sur la figure 1 les coefficients de self-diffusion de l'eau dans les solutions de chlorure, de bromure, d'iodure de tétraméthylammonium et d'iodure de tétraéthylammonium. Pour comparaison, nous avons reporté le coefficient de self-diffusion de l'eau dans une solution de KCl. Nous pouvons constater que le coefficient de self-diffusion de l'eau dans les sels d'ammonium reste toujours inférieur à celui obtenu dans l'eau pour le sel alcalin ayant l'effet briseur de structure le moins marqué. Ce résultat est intéressant et nous permet de dire que si la taille des ions est un facteur important intervenant dans la destructuration de

l'eau, il n'est pas toujours prédominant. L'expérience nous montre que nous sommes en présence de plusieurs effets compétitifs et opposés. Bien que l'on observe une légère augmentation du coefficient de self-diffusion de l'eau pour les ions méthyle jusqu'à une concentration molaire voisine

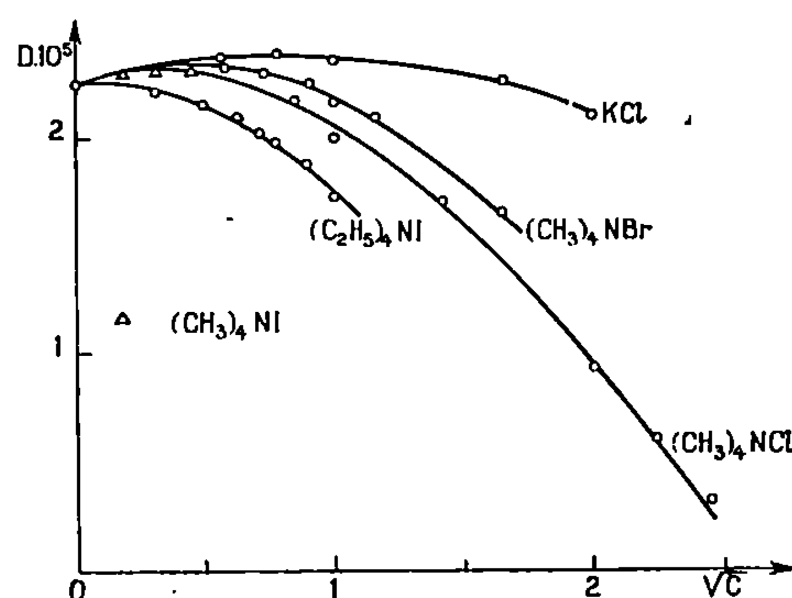


Fig. 1.

de 0,7, la diminution du coefficient de diffusion de l'eau est très rapide et comparable à celle des ions très fortement hydratés comme le montre la courbe du $(CH_3)_4NCl$.

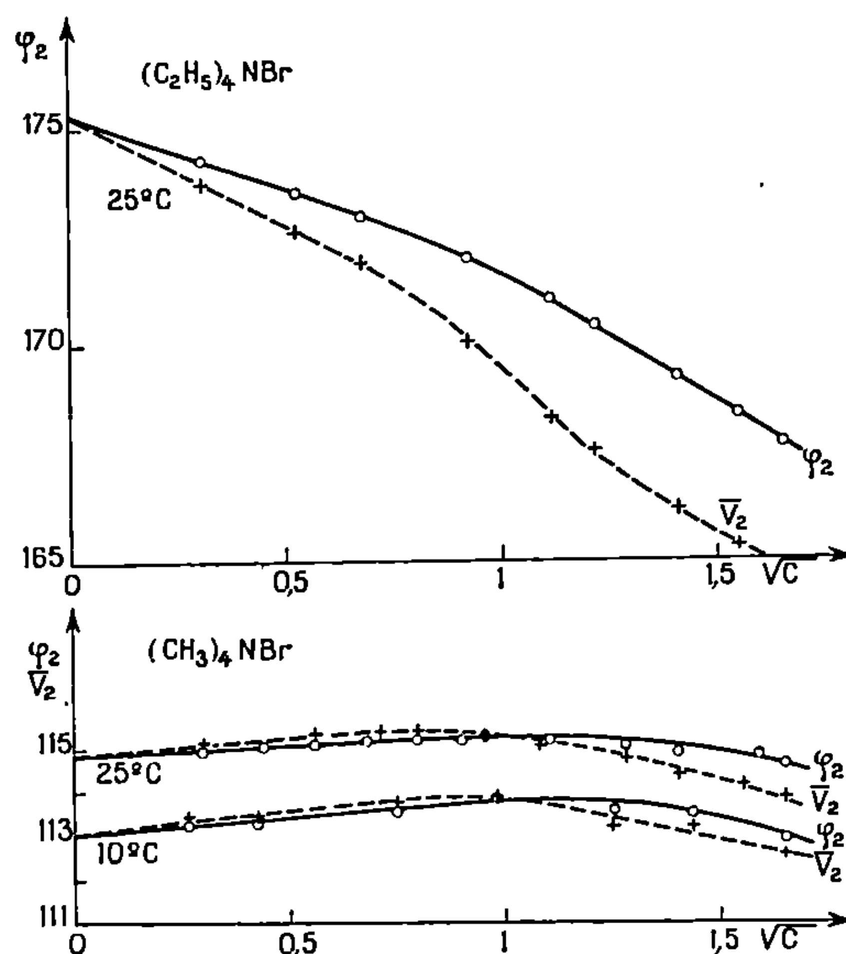


Fig. 2.

Nous avons reporté sur la figure 2 le volume molaire apparent Φ_2 et partiel $\overline{V}_2$ de $(C_2H_5)_4NBr$ à 25° et de $(CH_3)_4NBr$ à 25 et 10°C. Les variations sont très différentes entre les deux sels. Le premier se comporte comme un générateur de structure et le second, au contraire, comme un briseur de structure. L'effet est plus net à 10°C. Pour les ions tétraéthyle, la mesure du coefficient de self-diffusion de l'eau et du volume partiel

traduisent un pouvoir structurant puissant. Pour les sels de tétraméthyle les courbes de diffusion nous montrent un effet briseur de structure aux faibles concentrations qui est très rapidement compensé par la réorganisation autour de ces ions d'une nouvelle structure. Plusieurs modèles sont proposés. On envisage une structure voisine de la glace, un modèle de clathrate ou une structure micellaire.

Nous avons entrepris la mesure des coefficients de self-diffusion des ions pour préciser ces structures.

(*) Séance du 16 juin 1969.

(1) B. Brun, *Thèse*, Faculté des Sciences de Montpellier, 1967.

(2) S. Lengyel, Tamas Giber et Holderith, *Acta Chim. Acad. Sci. Hungaricae*, 40, 1964, p. 125.

(3) M. Servent, *D. E. A. Fac. Sc.*, Montpellier, 1969.

(4) J. Molenat, *Thèse*, Faculté des Sciences de Montpellier, 1967.

(5) S. Lindenbaum, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 814.

(6) R. E. Conway, Reverrall et J. E. Desnoyers, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 2738.

(7) W. Y. Wen et Sguji Saito, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 2639.

(Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les moments électriques de quelques isoxazolidines et la valeur du moment de la liaison azote-oxygène.* Note (*) de MM. **Henri Lumbroso**, **Daniel Marcel Bertin** et **Giampietro Cum**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'examen du moment, 2,88 D en solution benzénique à 25°, de l'isoxazolidine indique, pour le moment de la liaison N—O, une valeur de 1,0 D. Les moments électriques observés pour cinq phényl-N isoxazolidines suggèrent que leur moment mésomère $m(N—Ph)$ est très inférieur à celui, 2,7 D, de la phényl-N pyrrolidine. Les moments de l'isoxazolidino-N carbamate d'éthyle et de l'isoxazolidine-5 carbonate de méthyle sont de 2,95 et 2,97 D.

1. Pour obtenir une valeur significative du moment électrique de la liaison N—O il faut s'adresser au moment d'une molécule relativement simple, de conformation connue (ou prévisible, au moins dans ses grandes lignes), ne possédant pas de moment mésomère $m(N—X=Y)$ ou $m(O—X'=Y')$. L'analyse des moments des oximes aliphatiques, des nitrites d'alcoyle, de l'isoxazole ou du furazanne ne peut fournir la valeur du moment de la liaison N—O que si on connaît leur moment mésomère, lequel pour être déterminé requiert précisément la valeur du moment de N—O que l'on cherche à dégager [1].

Smyth [2]; Orgel, Cottrell, Dick et Sutton [3] ont supposé que le moment de N—O est uniquement fixé par la valeur de la différence entre les électronégativités (de Pauling) des deux atomes de la liaison : ce procédé ne peut indiquer qu'un des termes (le moment dit ionique) du moment de liaison qui, en outre, contient un terme dit de recouvrement et les contributions suivant l'axe de la liaison des moments d'hybridation de l'oxygène et de l'azote [4]. Les auteurs cités avient proposé, respectivement : M(N—O) [en réalité $M_i(N—O)$] = 0,3 et 0,5 D, dirigé de l'azote vers l'oxygène.

2. Dans ce travail nous avons déterminé les moments de l'isoxazolidine et de diverses isoxazolidines substituées (figure et tableau I).

La conformation plane de l'isoxazolidine possède trois paires de liaisons éclipsées deux à deux : N(2)H, C(3)H; C(3)H_2, C(4)H_2 et C(4)H_2, C(5)H_2, ce qui constitue une situation défavorable, et les contacts propices (p : paire libre) : p(O), N(2)H; p(N), C(3)H; $[p(O)]_2$, C(5)H_2. Le modèle le plus stable serait par suite le modèle demi-chaise obtenu en faisant sortir du plan les carbones C(3) et C(4) ou bien, par analogie avec ce que l'on observe pour le cyclopentane [8] et le tétrahydrofuranne [9], un modèle flexible oscillant entre plusieurs conformations. En première approximation on peut admettre néanmoins que les liaisons polaires C(3)—N(2),

N(2)—O(1) et C(5)—O(1) sont coplanaires et que les angles C(5)O(1)N(2), O(1)N(2)C(3) et (C4)C(5)O(1) sont sensiblement tétraédriques (à 2° près).

Si l'on admet que le moment de l'isoxazolidine (2,88 D au sein du benzène) peut se construire à partir des moments expérimentaux, 1,73 D ([10]) et 1,41 D ([11]), du tétrahydrofuranne et de la pyrrolidine, et prend M(H—N) = 1,25 D calculé à partir du moment 1,41 D ([12]) de l'ammoniac, on calcule : M(N—O) = 1,0 ± 0,1 D ou — (2,0 ± 0,1 D). La solution positive (dirigée de N vers O) est seule acceptable ([1]). Un examen du

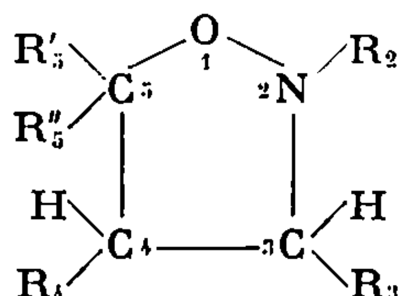


Tableau I ([a]).

N°	R_2.	R_3.	R_4.	R'_5.	R''_5.	$\mu_{(benzène)}$.	$\mu_{(dioxanne)}$.
1.....	H	H	H	H	H	2,88 D	3,10 D
2.....	Ph	Ph	H	Ph	H	2,47	—
3.....	Ph	Ph	H	Ph	Ph	2,19	—
4.....	Ph	Ph	Ph	Ph	H	2,54	—
5.....	Ph	*p*-$C_6H_4NO_2$	H	Ph	H	—	5,15
6.....	Ph	*p*-$C_6H_4NO_2$	H	Ph	Ph	—	4,35
7.....	Ph	H	H	O COMe	H	2,95	—
8.....	CO_2Et	Ph	H	H	H	2,97	—

([a]) 2, 3 et 4-7 ont été synthétisés et décrits par Huisgen ([5]) et par Cum, Aversa et Uccella ([6]); 1 et 8 ont été préparés par Cum ([6]), en modifiant la méthode indiquée par King ([7]) : $n_D^{25°}$ (1) = 1,4437.

moment, 1,90 D, de l'hydroxy-N pipéridine indique, si on admet que cette molécule a, comme l'hydroxylamine ([13]), une conformation où la liaison O—H éclipse la paire libre de l'azote, la valeur M(N—O) = + 0,8 D ([1]).

3. On peut pratiquement négliger la résultante des contributions des groupes PhCH (ou CPh_2) aux moments des phényl-N isoxazolidines 2 à 6, et construire le moment de 2, 3 et 4 à partir des moments de la phényl-N pyrrolidine, de la méthyl-N pyrrolidine, 0,80 D ([14]), de M(Me—N) = 0,86 D, du moment du tétrahydrofuranne et de M(N—O) = 1,0 D. Le moment de la phényl-N pyrrolidine étant un vecteur de 2,07 D ([15]), incliné à 18° sur l'axe N—Ph (dirigé de N vers Ph) ([16]), on voit que l'on ne peut obtenir de solution graphique pour le moment des phényl-N isoxazolidines 2 et 4 que *si* on suppose leur moment mésomère *m*(N—Ph) inférieur d'environ 1,5 D à celui, 2,7 D, de la phényl-N pyrrolidine. L'azote du groupe CNO doit être sensiblement plus électronégatif que celui du radical CNC, car M_i(N—O) est positif alors que M_i(N—C) serait de signe opposé, et par suite on doit avoir *m*[CN(—O)—Ph] < *m*[CN(—C)—Ph] : le moment mésomère de l'isoxazolidinone-3 est très inférieur à ceux de la pyrroli-

dinone et de la méthyl-N pyrrolidinone [1]. La phényl-N isoxazolidine 3 a un moment inférieur à ceux de 2 et 4, sans doute parce que les deux phényles fixés au carbone 5 contraignent le phényle lié à l'azote à tourner autour de son axe N—C_{ar}, ce qui réduirait son moment mésomère. L'effet pourrait aussi exister pour 2 et 4, avec une ampleur moindre. Afin de fixer l'influence de l'électronégativité de l'azote nous nous proposons d'étudier une phényl-N isoxazolidine non substituée en 5.

(*) Séance du 23 juin 1969.

([1]) H. Lumbroso et G. Pifferi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, sous presse.
([2]) C. P. Smyth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 183.
([3]) L. Orgel, T. Cottrell, W. Dick et L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 113.
([4]) J. H. Gibbs, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 644.
([5]) H. Brüning, R. Grashey, H. Hauck, R. Huisgen et H. Seidl, *Organic Synthesis*, 46, 1966, p. 127.
([6]) G. Cum, M. C. Aversa et N. Uccella, *Gazz. chim. ital.*, 98, 1968, p. 782.
([7]) H. King, *J. Chem. Soc.*, 1942, p. 432.
([8]) *Voir* G. A. Sim, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 18, 1967, p. 57.
([9]) G. G. Engerholm, A. C. Luntz, W. D. Gwinn et D. O. Harris, *J. Chem. Phys.*, 50, 1969, p. 2446.
([10]) H. Lumbroso et D. M. Bertin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 532.
([11]) H. Lumbroso, C. Pigenet et P. Reynaud, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 732.
([12]) A. L. Mc Clellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co, San Francisco et Londres, 1963.
([13]) L. Pedersen et K. Morokuma, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 3941.
([14]) R. Favier et M. Gomel, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1719.
([15]) H. Lumbroso et A. D. Weringa, Recherches inédites.
([16]) A. D. Weringa, *Thèse*, Groningen, Pays-Bas, 1967.

(Laboratoire de Chimie générale,
Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e
et *Istituto di Chimica organica,*
Università di Messina,
Via dei Verdi,
Messine, Italie.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur une formulation générale des réactions hétérogènes avec transfert de masse, éventuellement de nature catalytique ou électrochimique.* Note (*) de M. **Michel-Louis Bernard**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'étude des cinétiques hétérogènes



$$A_{\text{solide}} + B_{\text{fluide}} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Produits} \rightarrow \text{Diffusion}$$

en régime stationnaire avec écoulement turbulent a fait l'objet de plusieurs Notes [(1) à (5)] et d'un Mémoire (6).

On a montré que la réaction interfaciale entre le réactif fluide (liquide, dissous ou gazeux) et le solide était couplée avec la diffusion des produits formés (à l'état dissous ou gazeux). La vitesse de réaction V_R ou vitesse linéaire de disparition du solide, perpendiculairement à sa surface de contact avec le fluide, supposée plane, est donnée dans le cas d'une réaction interfaciale d'ordre 1 par rapport au réactif, et en négligeant les phénomènes d'adsorption, par l'expression

$$V_R = \frac{k_1 K_D (C_R)_0}{k_1 + k_{-1} + K_D},$$

k_1 étant la constante de vitesse de la réaction directe,
k_{-1} celle de la réaction inverse;
K_D la constante de diffusion;
$(C_R)_0$ la concentration en réactif loin de la paroi.

En fonction du nombre de Reynolds Re de l'écoulement supposé parallèle à la paroi, K_D peut se mettre sous la forme $K\,\text{Re}^{\gamma}$ avec $\gamma = 0{,}5$ en régime laminaire, $\gamma = 0{,}8$ en régime turbulent.

En régime turbulent, par exemple, on aura

$$(1) \qquad V_R = \frac{k_1 K\,\text{Re}^{0,8} (C_R)_0}{k_1 + k_{-1} + K\,\text{Re}^{0,8}}.$$

Cette expression doit rendre compte des vitesses de réaction pour tout régime turbulent. Comme cas limites, on obtient le régime diffusionnel (faibles valeurs de Re en régime turbulent) et le régime cinétique (fortes valeurs de Re).

Pour examiner si les résultats expérimentaux vérifient cette théorie, il est particulièrement commode d'utiliser la transformée $\text{Re}^{0,8}/V_R$, $\text{Re}^{0,8}$ dont la représentation graphique doit donner une droite.

L'effet de la concentration en réactif (ou de la pression partielle) peut être mis en évidence également par cette représentation (*fig.* 1) dont l'équation est

$$\frac{\mathrm{Re}^{0,8}}{\mathrm{V_R}} = \frac{k_1 + k_{-1}}{k_1 \mathrm{K}\,(\mathrm{C_R})_0} + \frac{1}{k_1\,(\mathrm{C_R})_0}\mathrm{Re}^{0,8}. \qquad (1\,bis)$$

En effet, le réseau des transformées $\mathrm{Re}^{0,8}/\mathrm{V_R} = f[\mathrm{Re}^{0,8}, (\mathrm{C_R})_0]$ coupe l'axe des abscisses en un point commun d'abscisses $-(k_1 + k_{-1})/\mathrm{K}$.

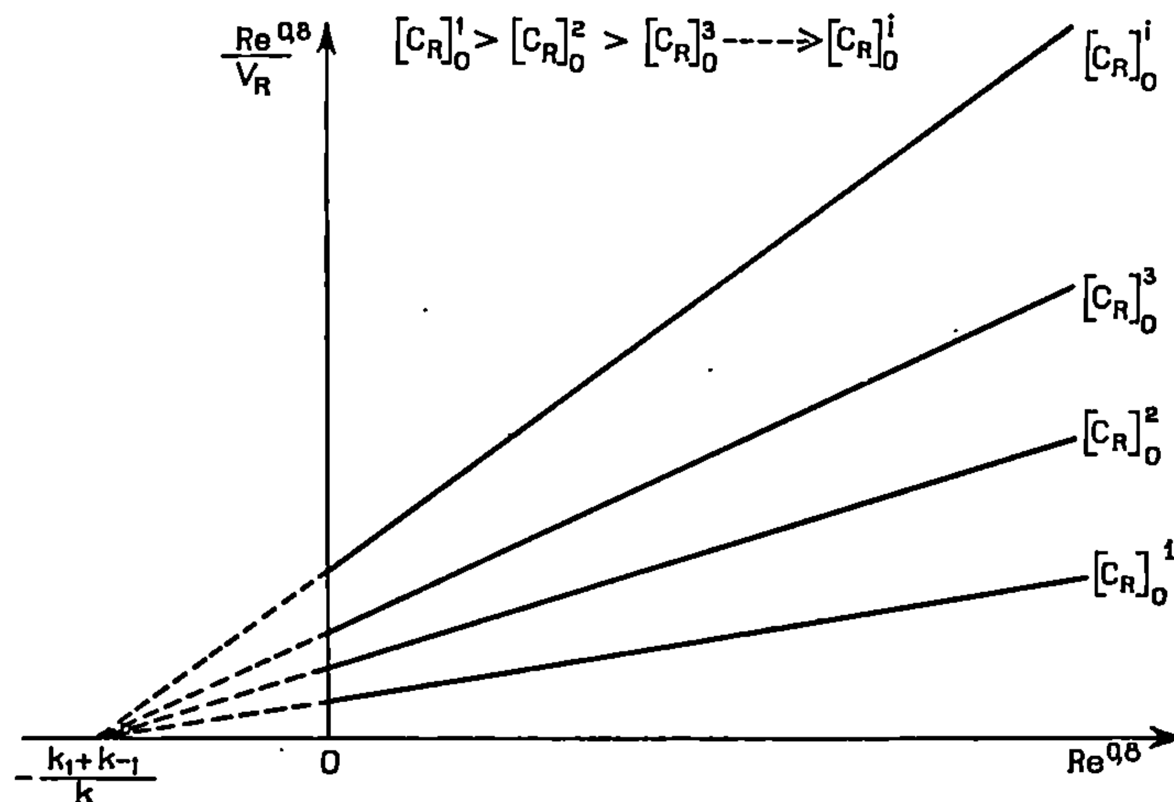
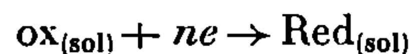


Fig. 1.

Les résultats ci-dessus se transposent aisément aux réactions électrochimiques, dans le cas où le solide a les propriétés d'une électrode, le liquide celles d'un électrolyte. Dans le cas, par exemple, d'une réaction irréversible


$$\mathrm{ox}_{(\mathrm{sol})} + ne \rightarrow \mathrm{Red}_{(\mathrm{sol})}$$

sur électrode solide et en l'absence d'adsorption spécifique on aura

$$i = \frac{n\mathrm{F}\,k\,e^{-\frac{\alpha n \mathrm{F}\Phi}{\mathrm{RT}}}\,\mathrm{K}\,\mathrm{Re}^{\gamma}\,(\mathrm{ox})_0}{k\,e^{-\frac{\alpha n \mathrm{F}\Phi}{\mathrm{RT}}} + \mathrm{K}\,\mathrm{Re}^{\gamma}}, \qquad (2)$$

i, densité du courant; α, coefficient de transfert cathodique; Φ, potentiel appliqué à l'électrode par rapport à une électrode de référence; k, une constante cinétique appropriée.

Cette équation générale rendra compte de l'ensemble des phénomènes observés à une électrode plane sous écoulement d'électrolyte parallèlement à cette paroi. Aux faibles valeurs de Re on aura un courant diffusionnel exprimé par

$$i = n\mathrm{F}\,\mathrm{K}\,\mathrm{Re}^{\gamma}\,(\mathrm{ox})_0$$

aux valeurs élevées de Re un courant cinétique exprimé par

$$i = n\mathrm{F}\,k\,e^{-\frac{\alpha n \mathrm{F}\Phi}{\mathrm{RT}}}\,(\mathrm{ox})_0.$$

A nouveau, la représentation transformée Re^γ/i, Re^γ permettra de rendre compte de l'ensemble des phénomènes observés quelle que soit la vitesse d'écoulement de l'électrolyte, pourvu que le régime de cet écoulement ne change pas dans le domaine considéré.

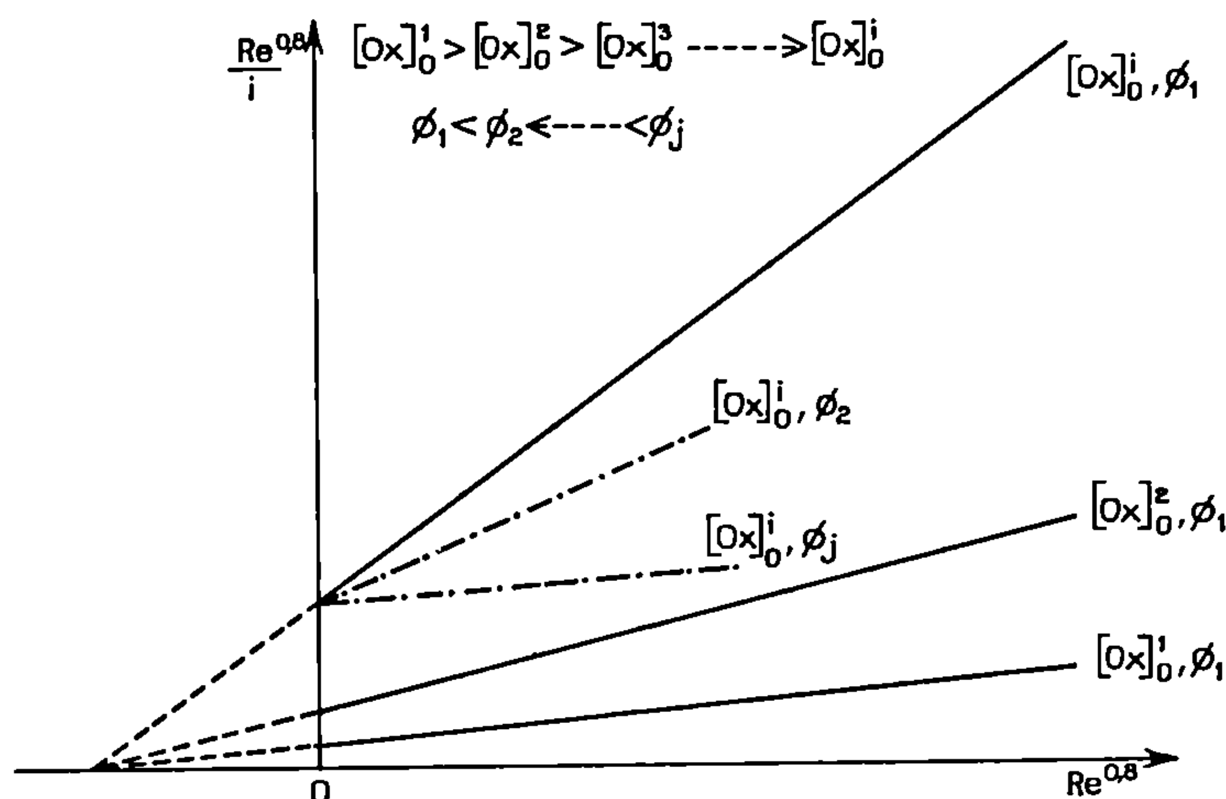


Fig. 2.

Les effets de la concentration et du potentiel pourront également être mis en évidence par la transformée, d'équation

$$(2\,bis)\qquad \frac{\mathrm{Re}^\gamma}{i} = \frac{1}{n\mathrm{F}\,\mathrm{K}\,(\mathrm{ox})_0} + \frac{1}{n\mathrm{F}\,k\,(\mathrm{ox})_0\,e^{-\frac{\alpha n \mathrm{F}\Phi}{\mathrm{RT}}}}\,\mathrm{Re}^\gamma.$$

En particulier, pour une valeur déterminée de la concentration en espèce électroactive $(ox)_0$, les transformées obtenues pour divers potentiels, Φ, Φ_1, Φ_2, ..., Φ_j se couperont en un point commun d'abscisse nulle et d'ordonnée $1/n\mathrm{FK}(\mathrm{ox})_0$.

Les conclusions précédentes s'appliquent sans difficultés aux réactions de catalyse hétérogène dans lesquelles le réactif fluide circule au niveau d'une surface catalytique parallèlement à cette surface, conditions pour lesquelles les propriétés hydrodynamiques du système seront parfaitement définies.

L'influence de la pression dans le domaine cinétique pourra alors être explicitée en tenant compte des phénomènes d'adsorption manifestés par les réactifs et éventuellement les produits, ce qui permet de prévoir, comme dans le cas des réactions d'ablation solide-gaz ([7]) et certaines réactions

solide-liquide [([8]), ([9]), ([10])] une limitation supérieure des vitesses de réaction.

Dans le cas de réactions électrochimiques aussi bien que dans celui des réactions hétérogènes purement chimiques, la vitesse de réaction dans le régime intermédiaire (valeur moyenne de Re) peut s'écrire

$$V_R \text{ ou } i \propto \frac{A\,\mathrm{Re}^{\gamma}}{1 + B\,\mathrm{Re}^{\gamma}} = C\,\mathrm{Re}^{\delta},$$

avec $\delta < \gamma$, c'est-à-dire : $\delta < 0{,}5$ en régime laminaire, $\delta < 0{,}8$ en régime turbulent.

Dans le cas d'une réaction chimique hétérogène ou électrochimique complexe, les représentations transformées pourront faire apparaître successivement, en fonction du nombre de Reynolds de l'écoulement, deux ou plusieurs portions droites, correspondant dans le domaine de l'écoulement considéré, à autant de processus de diffusion-réaction, se présentant dans l'ordre des constantes de vitesses des réactions hétérogènes (ou électrochimiques) croissantes.

En conclusion, l'étude des réactions solide-liquide, éventuellement de nature électrochimique ou catalytique, par le modèle de l'ablation décrit de façon détaillée dans des publications antérieures, doit permettre — notamment par l'utilisation d'une représentation transformée des résultats — de déterminer les constantes cinétique et diffusionnelle d'une réaction avec sûreté, et de mettre en évidence l'intervention éventuelle de plusieurs processus dans la réaction globale.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) M. L. Bernard, M. Auzanneau et P. Joulain, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1754.

(2) M. L. Bernard, M. Auzanneau et P. Joulain, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1837.

(3) M. L. Bernard, P. Joulain et M. Auzanneau, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 269.

(4) M. L. Bernard, M. Auzanneau et P. Joulain, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 998.

(5) M. L. Bernard, P. Joulain et M. Auzanneau, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1188.

(6) M. L. Bernard, M. Auzanneau, F. Baronnet et P. Joulain, *Study of solid fuel ablation by liquid and physically homogeneous nitric acid* (*A. I. A. A. Journal*) (à paraître).

(7) M. L. Bernard, *Entropie*, 22, juillet-août 1968, p. 39-47.

(8) P. Joulain et M. L. Bernard, *Comptes rendus* (à paraître).

(9) M. L. Bernard et P. Joulain, *Comptes rendus* (à paraître).

(10) M. L. Bernard et P. Joulain, *Pressure dependance of solid urea ablation by liquid and physically homogeneous nitric acid* (*A. I. A. A. Journal*, Technical note) (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie physique de la Combustion, E. R. A. au C. N. R. S. n° 160, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86-Poitiers, Vienne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Nouvelles mesures et discussion d'effets magnétoélectriques dans diverses solutions aqueuses.* Note (*) de M. **Pierre Mergault** et Mme **Josette Pages-Nelson**, présentée par M. Edmond Brun.

Pour des solutions aqueuses de NaOH, NH_4OH, $CuSO_4$, NaCl, KCl, KNO_3, on retrouve le même ordre de grandeur et les mêmes propriétés de la constante R_m déjà déterminée pour d'autres solutés ([1]); de plus, le signe de la f. é. m. V_m mesurée change dans le cas des solutions salines. Une étude théorique montre que V_m n'est due ni à des effets thermomagnétoélectriques, ni à la magnétorésistance, ni à des mouvements tourbillonnaires.

1. Le montage expérimental a déjà été décrit ([1]). Les mesures ont été étendues à d'autres valeurs du champ magnétique, à d'autre épaisseurs Z de la lame liquide et à d'autres solutés : le sulfate de cuivre $CuSo_4$, les chlorures de sodium et de potassium NaCl et KCl, le nitrate de potassium KNO_3, la soude NaOH et l'ammoniaque NH_4OH. Les résultats de ces mesures sont reportés sur les figures I à II.

On constate ainsi que la différence de potentiel (d. d. p.) magnétoélectrique stationnaire V_m mesurée à 30°C suivant l'axe des y est proportionnelle :

— à l'intensité du courant primaire I suivant l'axe des x;

— à l'induction B du champ magnétique suivant l'axe des z;

— à l'inverse de la conductibilité χ de la solution;

— à l'inverse de l'épaisseur Z.

De plus, si on compte positivement la d. d. p. V_m quand elle a le même signe qu'une f. é. m. de Hall classique obtenue lorsque les charges mobiles sont supposées toutes positives, V_m est positive dans le cas des solutions de tous les acides et de toutes les bases étudiées, et elle est négative pour toutes les solutions salines essayées.

2. Pour interpréter ces résultats expérimentaux, nous avons commencé par examiner théoriquement les conséquences de phénomènes correspondant à la présence du champ magnétique, c'est-à-dire :

a. La magnétorésistance [([2]), ([3])] : cet effet, caractérisé par une variation de la résistivité sous l'action du champ magnétique, est proportionnel à B^2 et non à B comme le phénomène que nous avons observé (*fig.* 6).

b. Les effets thermomagnétoélectriques [([2]), ([4]), ([5]), ([6])] : ils se produisent dans des expériences adiabatiques et proviennent de ce que tous les ions d'une espèce donnée, n'ayant pas la même vitesse, sont déviés différemment sous l'action du champ magnétique;

— l'effet Ettingshausen est provoqué par un gradient de température suivant Oy : il est proportionnel à I et à B et produit une d. d. p. entre les sondes. Nos mesures sont effectuées dans des conditions isothermes et non adiabatiques. Toutefois, un gradient de température pourrait subsister car la capacité calorifique de l'air est beaucoup plus petite que celle de la

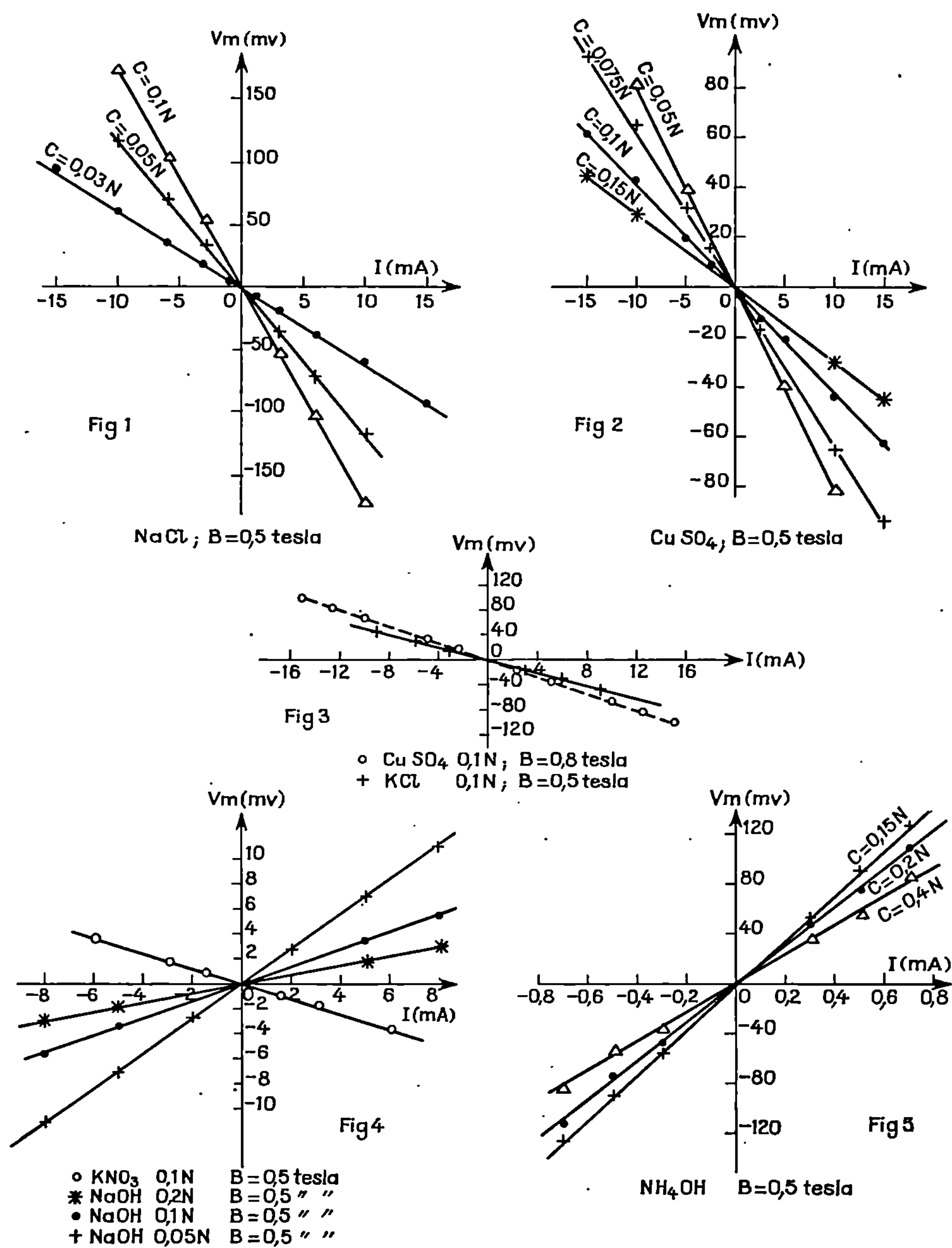


Fig. 1 à 5.

cuve et de plus le quartz est un isolant thermique. Mais si on admet que le rapport de l'effet magnétoélectrique à l'effet Ettingshausen est le même que dans le cas des semiconducteurs par exemple, ce dernier est négligeable;

— l'effet Nernst est un gradient de potentiel qui prend naissance suivant l'axe des y; il est proportionnel à B et à $d\mathrm{T}/dx$ quand un gradient de température $d\mathrm{T}/dx$ existe. Cet effet ne change pas de signe quand I en change (*fig.* 1 à 5);

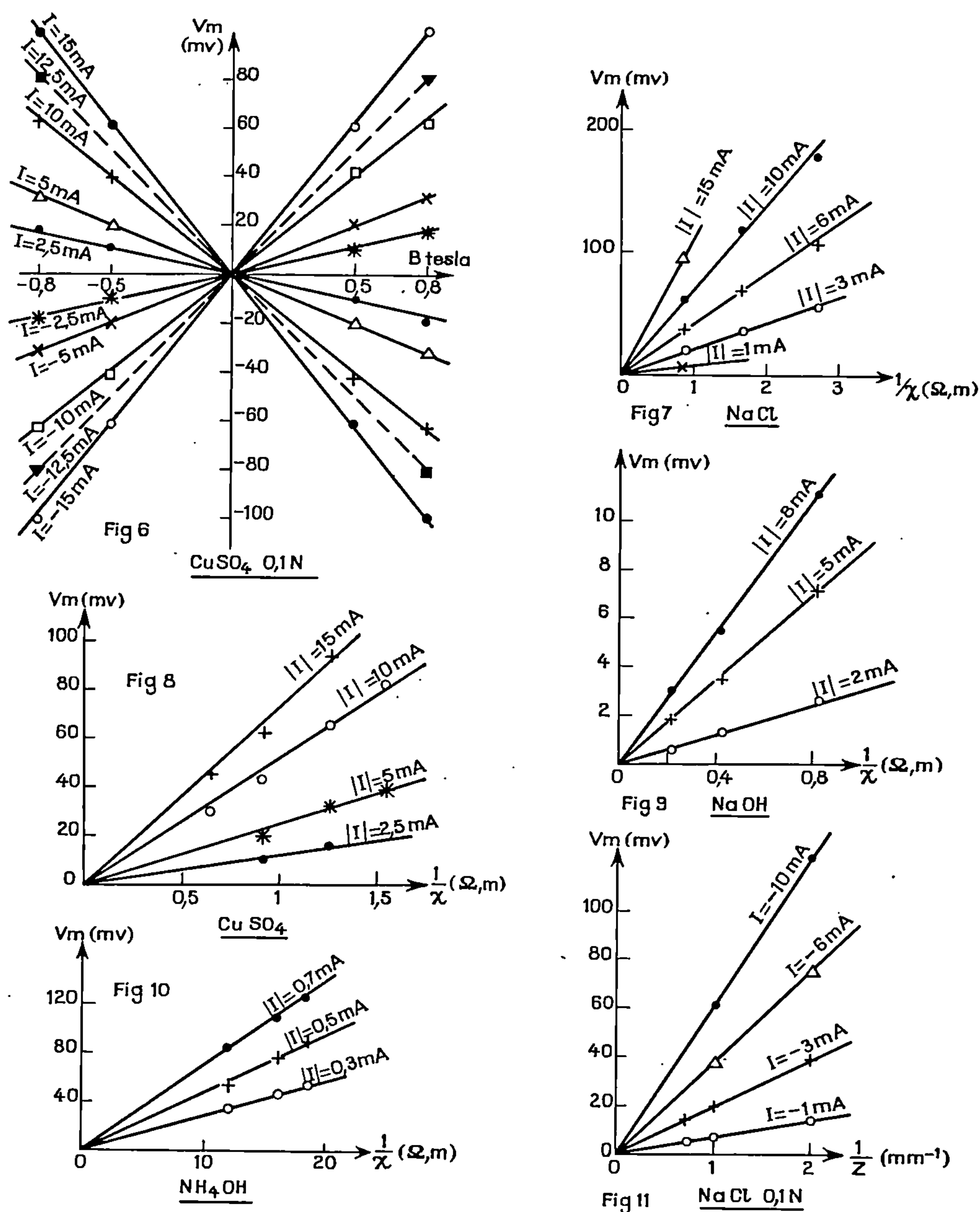


Fig. 6 à 11.

— l'effet Righi-Leduc est un gradient de température suivant Oy, proportionnel à B et à $d\text{T}/dx$. Cet effet, pas plus que l'effet Nernst, ne peut rendre compte de V_m.

c. Les mouvements tourbillonnaires dans la solution [(7) à (11)] : on montre que la vitesse de turbulence d'un point de la solution serait proportionnelle au produit I.B et que la d. d. p. engendrée serait proportionnelle à B^2 et non à B.

3. Ayant ainsi montré que ces phénomènes ne peuvent pas rendre compte de l'effet observé, nous tentons maintenant d'élaborer une théorie basée sur l'équation de transfert de Boltzmann qui puisse expliquer les résultats obtenus; le travail en cours sera publié ultérieurement.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) P. MERGAULT et J. PAGÈS-NELSON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4656.
(2) E. H. PUTLEY, *The Hall effect and related phenomena*, Butterworths, 1960.
(3) W. EHRENBERG, *Electric conduction in semiconductors and metals*, Clarendon Press, 1958.
(4) GIANCARLO DELLA PERGOLA, *La Ricerca scientifica*, 12, 1955, p. 3269.
(5) K. H. SPRING, *Direct generation of electricity*, Academic Press, 1965.
(6) TSIDIL'KOVSKII, *Thermomagnetic effect in semiconductors*, Infosearch, 1962.
(7) E. I. WILLIAMS, *Phil. Mag.*, 50, 1925, p. 27.
(8) J. KIKOIN et I. FAKIDOW, *Z. Physik*, 71, 1931, p. 393.
(9) E. PICARD, *Thèse*, Chiron, Paris, 1965.
(10) C. LONGEVIALLE, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1966.
(11) P. LEROUX, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1968.

(*Laboratoire de Physique générale,*
9, *quai St-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Nouvelles applications des méthodes autoradiographiques dans les études de diffusion et de transformation de phase dans les alliages fer-chrome.* Note (*) de Mme **Anne-Marie Huntz**, MM. **Marc Aucouturier** et **Paul Lacombe**, transmise par M. Georges Chaudron.

La méthode autoradiographique s'est déjà révélée comme indispensable pour l'interprétation correcte des processus de diffusion; elle permet entre autres, de mettre en évidence la diffusion intergranulaire, le rôle, vis-à-vis de celle-ci, de la structure et de la désorientation des joints de grains et de révéler les structures de hautes températures [([1]) à ([13])]. La principale limitation à la technique autoradiographique est son faible pouvoir de résolution ($\simeq$ 10 à 20 μ) qui ne permet pas une comparaison directe avec les images de microscopie optique ou électronique à fort grossissement ([14]).

La mise au point, ces dernières années, d'autoradiographies à haut pouvoir de résolution ($<$ 2 μ) permet au contraire l'observation de l'émulsion aux grossissements maximaux du microscope optique ou à ceux du microscope électronique par l'intermédiaire de répliques extractives ([15]) et nous a conduits à élargir le domaine des applications. Le principe de la méthode consiste à appliquer sur la surface du métal, contenant un élément marqué, une émulsion photographique, puis de comparer les images autoradiographiques et micrographiques. Nous exposerons ici trois exemples d'application à l'étude de la diffusion du fer et du chrome radioactifs dans des alliages fer-chrome (de 0 à 15 % en chrome) ([16]).

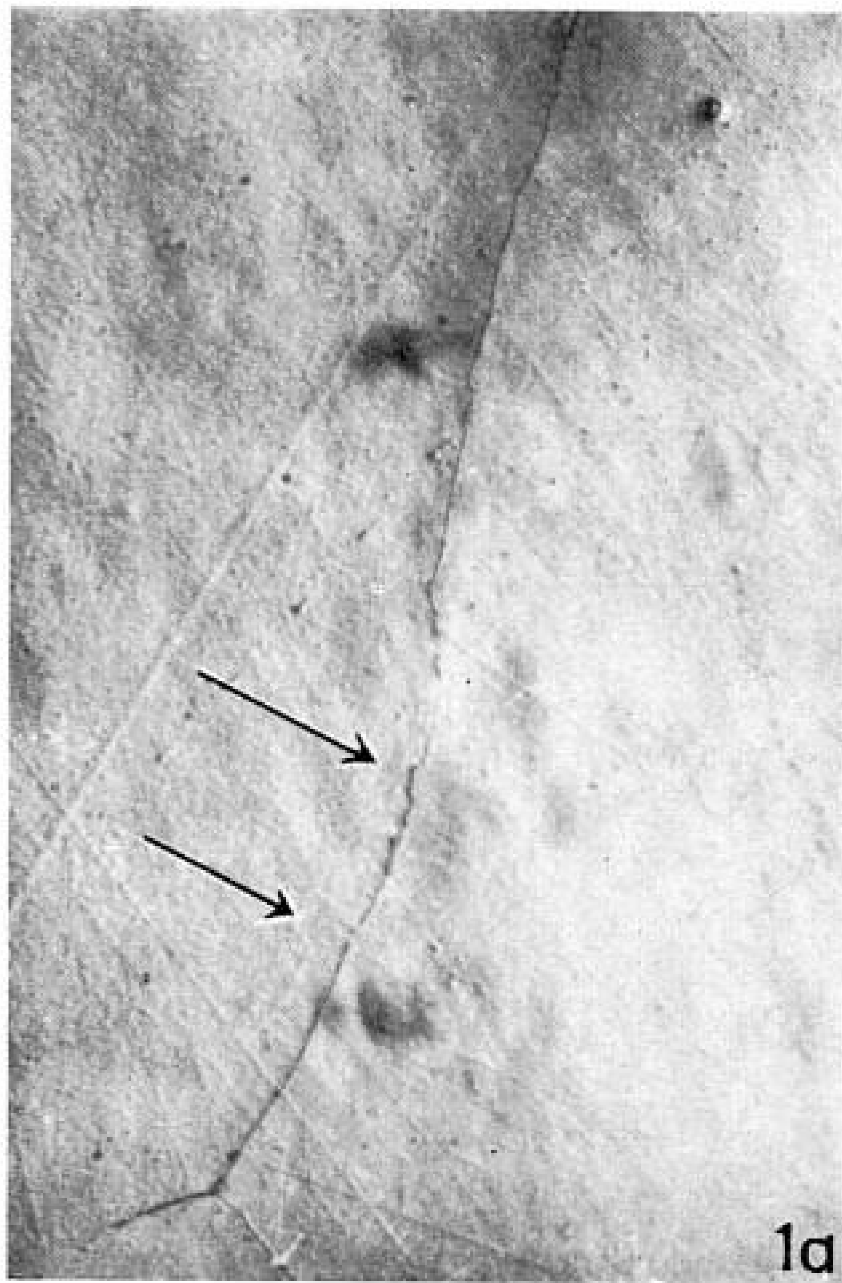
1. Mise en évidence du role du carbone sur la diffusion intergranulaire. — Les mesures des coefficients de diffusion intergranulaire aux plus basses températures (de 700 à 550°C) donnent des valeurs inférieures à celles obtenues par extrapolation des résultats à plus haute température. L'examen micrographique montre d'autre part l'existence de ségrégations réparties de façon hétérogène sur divers joints de grains ([16]). La technique d'autoradiographie à haut pouvoir de résolution permet l'observation presque simultanée de l'émulsion impressionnée par le ^{59}Fe et la structure micrographique sous-jacente à l'émulsion, par un faible

Explication des Planches.

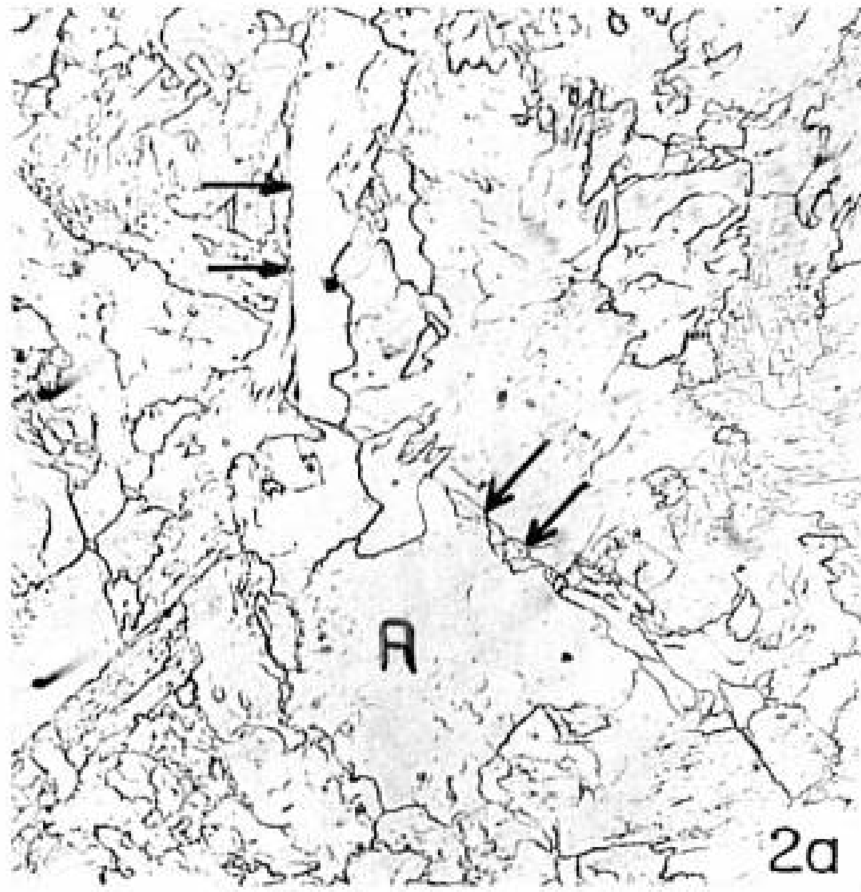
Fig. 1. — Micrographie (*a*) et autoradiographie (*b*) d'un alliage à 9 % de chrome, ferritique et recuit à 665°C (G × 800)

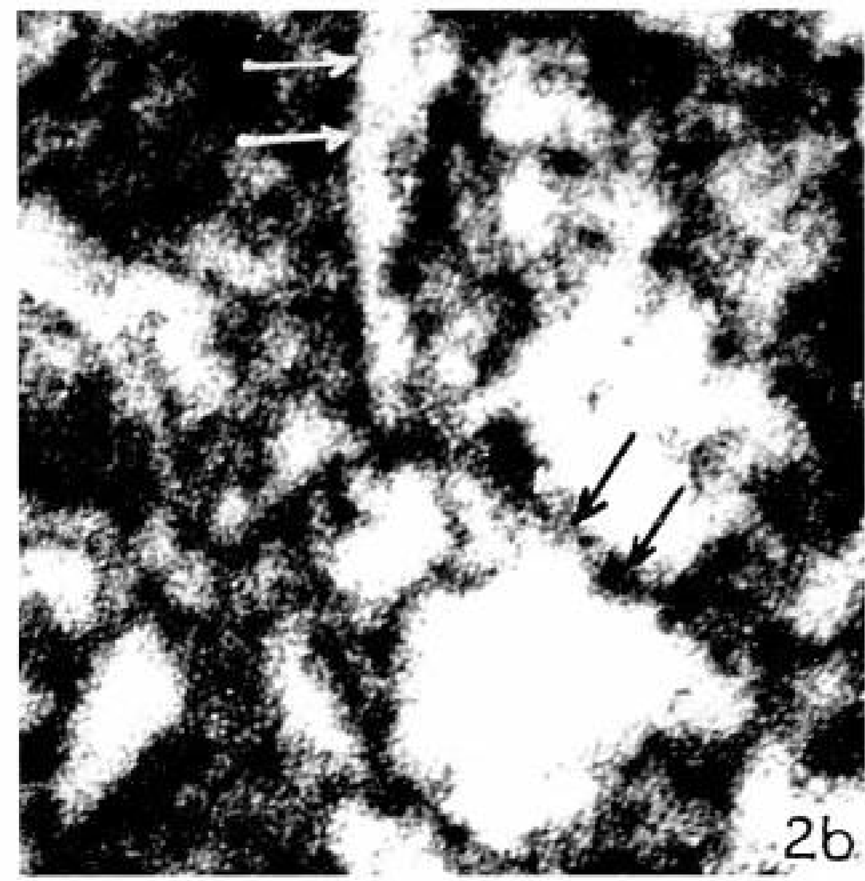
Fig. 2. — Micrographie (*a*) et autoradiographies (*b* : 15 μ; *c* : 19 μ; *d* : 32 μ) d'un alliage à 9 % de chrome, trempé à l'air et recuit 4 jours à 650°C. (G × 100.)

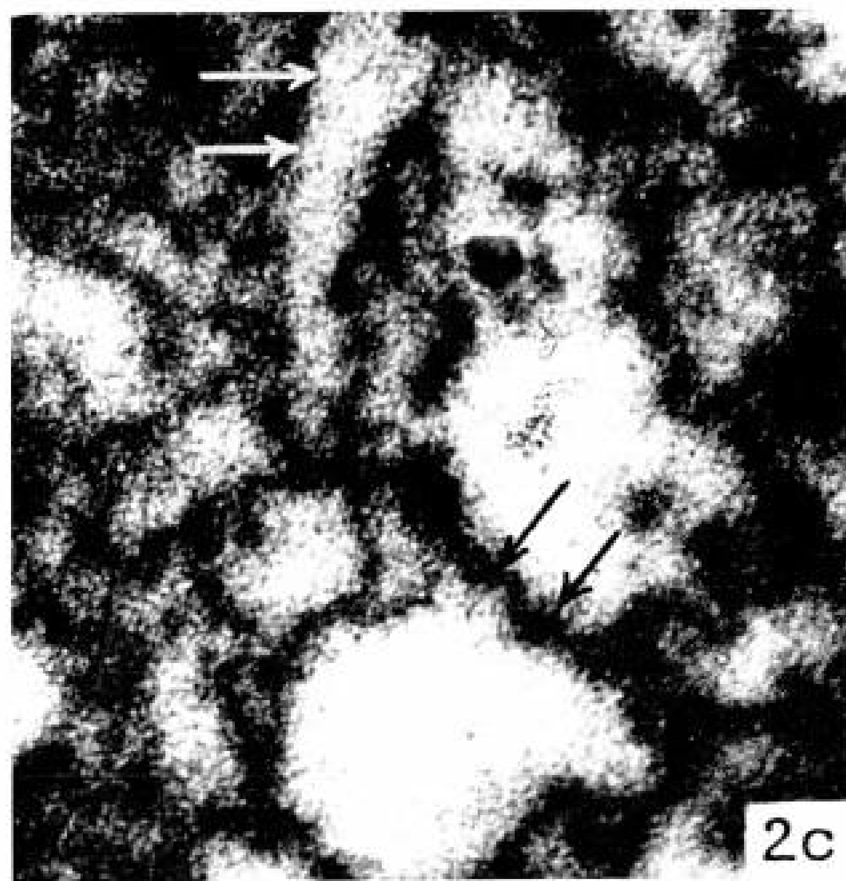
Fig. 3. — Micrographie (*a*) et autoradiographie (*b*) d'un alliage à 3 % de chrome, ferritique, recuit 30 mn à 868°C (domaine ($\alpha + \gamma$)) et abrasé de 10 μ. (G × 150.)

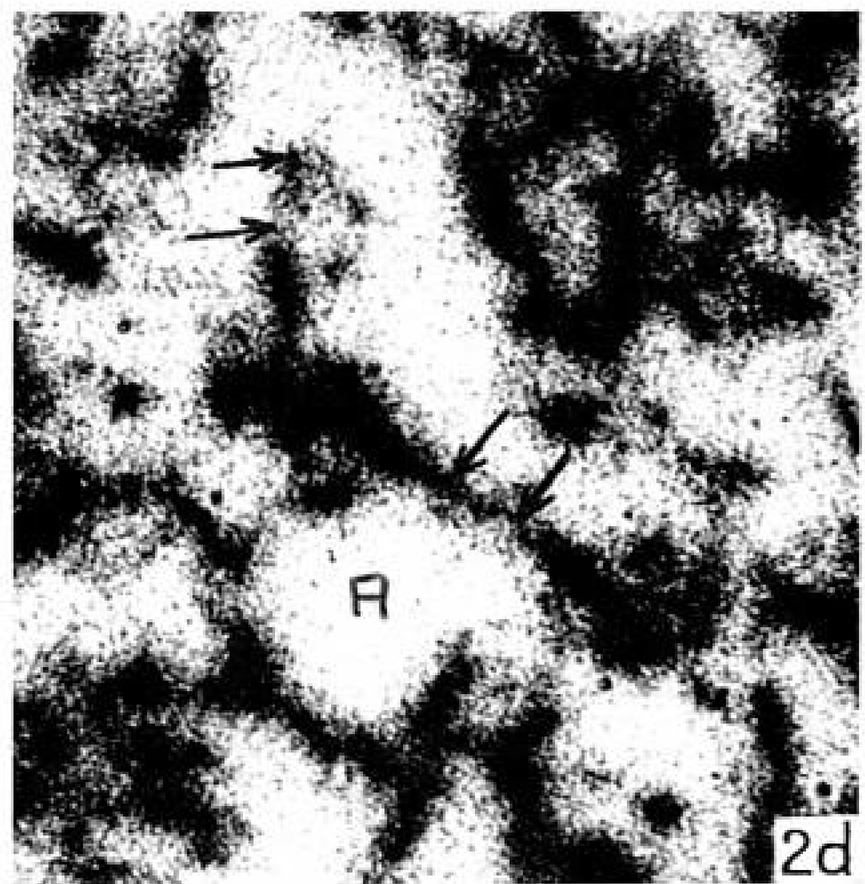

1a

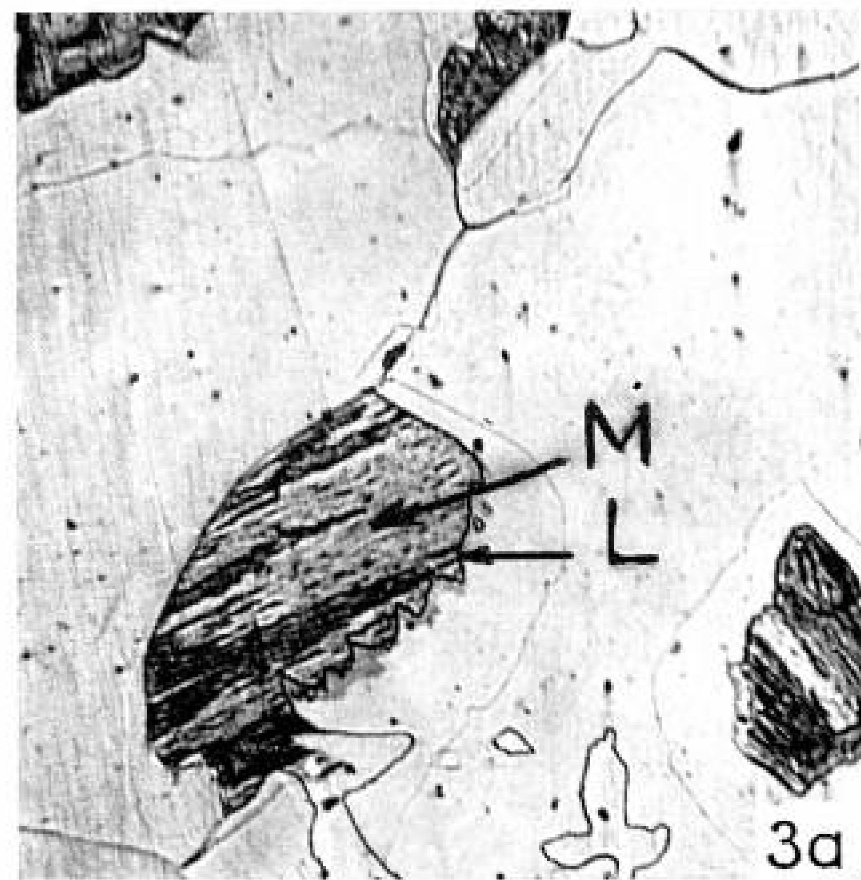

1b

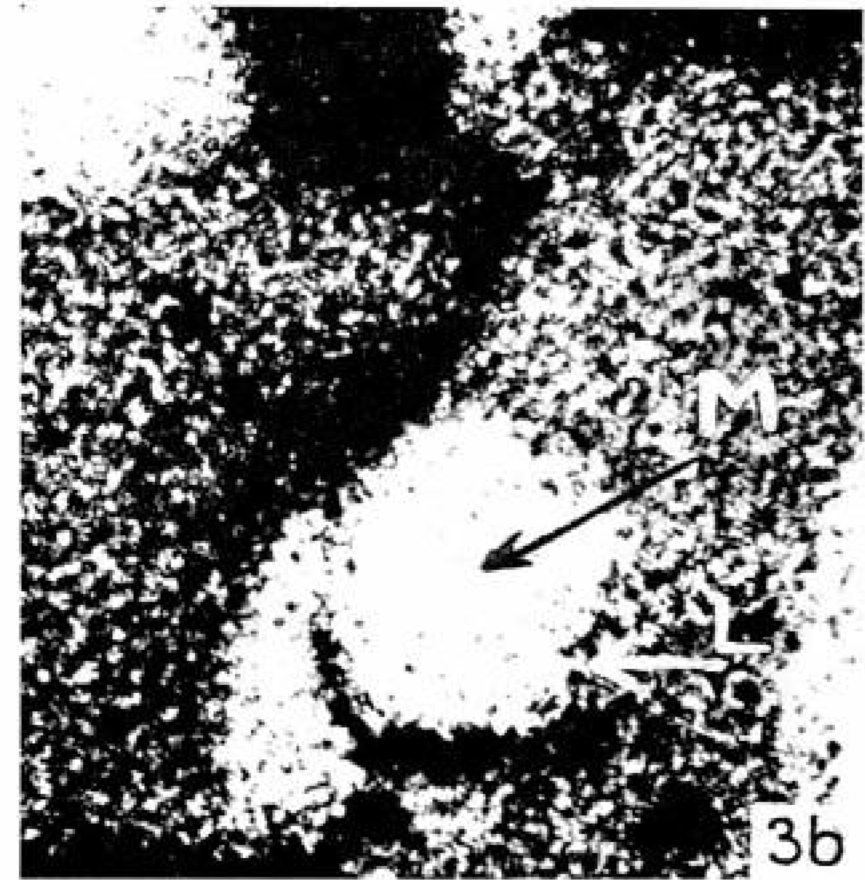

A
2a


2b


2c


A
2d


M
L
3a


M
L
3b

changement de mise au point (*fig.* 1 *a-b*). Les atomes de ^{59}Fe ont diffusé préférentiellement à l'aplomb des joints ne présentant pas de ségrégation intergranulaire. Par contre la diffusion de ^{59}Fe n'apparaît pas à l'aplomb des joints chargés de précipités. Ainsi, l'autoradiographie apporte une preuve directe du ralentissement ou même du blocage de la diffusion intergranulaire par les atomes de carbone ségrégés aux joints de grains, du moins aux températures inférieures à 700°C. Un phénomène analogue a été observé pour la diffusion du soufre dans le fer ([17]).

2. Influence des interfaces cohérentes ou semi-cohérentes sur les vitesses de diffusion mesurées. — Nous avons montré antérieurement par autoradiographie que le ^{59}Fe (ou le ^{51}Cr) diffuse préférentiellement dans les interfaces soit de structures équiaxes, soit de martensite massive formées au cours de refroidissements à vitesse variable depuis la phase γ ([16]). L'autodiffusion préférentielle dans ces interfaces dépend de leur cohérence et ce point a pu être précisé par l'utilisation de la méthode autoradiographique. Sur un échantillon de structure initiale à « martensite massive », ayant subi un recuit de diffusion, nous avons posé des autoradiographies à différentes profondeurs. La figure 2 *a* montre la structure micrographique et les autoradiographies à trois profondeurs différentes. A faible profondeur (*b*) le traceur a diffusé dans toutes les interfaces de la structure massive de sorte que, étant donné le faible pouvoir de résolution de ces émulsions, l'on ne distingue pas la diffusion dans chacune de ces interfaces. Lorsque la profondeur augmente (*c*), il devient possible de relier certaines traces à la présence d'interfaces données; puis il apparaît même des traces ponctuées. La dernière figure (*d*) montre qu'on tend, aux grandes profondeurs, à une diffusion dans les seuls joints de grains ferritiques. Ces observations montrent que le traceur diffuse dans les interfaces qui sont très nombreuses; mais comme ces interfaces ont un degré de cohérence supérieur à celui des joints de grains, la profondeur de pénétration du traceur est moins grande. Il est ainsi possible d'effectuer un classement des interfaces observées en fonction de leur degré de cohérence, dans la mesure où la diffusion préférentielle est d'autant plus rapide que la cohérence est faible.

3. Emploi des autoradiographies dans l'étude des transformations de phase. — Ces méthodes se sont révélées d'un grand intérêt dans l'étude des transformations de phase $\alpha/(\alpha + \gamma)/\gamma$ des alliages fer-chrome. Les échantillons sont recuits en présence de ^{59}Fe radioactif à des températures où les deux phases coexistent. Du fait que le traceur diffuse beaucoup plus vite en volume dans une structure α que dans une structure γ, les phases α et γ sont révélées sous forme de plages respectivement noires et blanches sur l'émulsion. On peut ainsi déterminer les températures de transformation de ces alliages et préciser le lieu de germination du cristal γ (*fig.* 3) ([16]). D'autre part, nous avons observé

par micrographie optique que, après recuit en ($\alpha + \gamma$) et refroidissement, les anciennes plages γ, révélées sous l'aspect d'une structure martensitique, sont entourées d'un liséré ferritique (*fig.* 3 *a*). La seule observation micrographique ne nous permet pas de savoir si le liséré appartient à l'ancien domaine γ ou à la phase α. La figure 3 montre que les plages blanches de l'autoradiographie (*b*) relatives au domaine γ, recouvrent à la fois le noyau martensitique (M) et le liséré ferritique (L); celui-ci appartient donc à l'ancienne phase γ. La seule observation microscopique est ici insuffisante pour déterminer le rapport α/γ des phases en présence. L'origine du liséré ferritique entourant les îlots de martensite a été discutée antérieurement ([16]).

En conclusion, les méthodes autoradiographiques se révèlent très utiles pour préciser l'influence d'impuretés sur les vitesses de diffusion intergranulaires, juger du degré de cohérence d'interfaces et de leur participation dans la diffusion, et déterminer la nature et la répartition des phases dans un alliage rendu polyphasé au cours d'une transformation; elles sont indispensables pour exploiter les résultats de diffusion et les études de transformations de phases par les radioisotopes.

(*) Séance du 28 mai 1969.

(1) C. LEYMONIE et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1175.
(2) P. COULOMB, C. LEYMONIE et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1209.
(3) P. COULOMB, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1421.
(4) P. GUIRALDENQ, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 60, 1963, p. 681.
(5) N. G. AINSLIE, R. E. HOFFMAN et A. U. SEYBOLT, *Acta Met.*, 8, 1960, p. 623-627; *J. Iron Steel Inst.*, 194, 1960, p. 341.
(6) W. R. THOMAS et B. CHALMERS, *Acta Met.*, 3, 1955, p. 17-21.
(7) C. LEYMONIE, *Les traceurs radioactifs en Métallurgie physique*, Dunod, Paris, 1960.
(8) C. R. CUPP et P. FLUBACHER, *J. Nucl. Mat.*, 6, n° 2, 1962, p. 213-228.
(9) H. J. COMBERG, M. J. SINOT, C. UPTHEGROVE, R. A. FLINN, L. H. VAN VLACK, S. YUKAWA, A. S. KEH, H. B. PROBST, R. SIMONSEN, G. C. TOWE et C. H. HAMMOND, *High resolution autoradiography for study of grain Boundaries in metals*, Report of Engineering research Institute University of Michigan, Ann Arbor, 1954.
(10) G. SEIBEL, *Thèse*, Paris, 1962; *Mém. scient. Rev. Mét.*, 61, 1964, p. 413.
(11) P. J. FENSHAM, *Austr. J. Sc. Res.*, 3 A, 1950, p. 105.
(12) R. E. HOFFMAN et D. TURNBULL, *J. Appl. Phys.*, 22, 1951, p. 634.
(13) M. AUCOUTURIER, O. PINHERO RIBEIRO DE CASTRO et P. LACOMBE, *Acta Met.*, 13, 1965, p. 125.
(14) D. F. STEIN, *Trans A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 1721.
(15) J. P. LAURENT, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE (à paraître).
(16) A. M. HUNTZ, P. GUIRALDENQ, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 66, n° 2, 1969, p. 85.
(17) T. ROSSO, M. AUCOUTURIER et P. LACOMBE, *Scripta Metallurgica*, 2, 1968, p. 393-398.

(*Laboratoire de Métallurgie, Faculté des Sciences d'Orsay,*
Bâtiment 410, 91-*Orsay, Essonne*
et *Centre de Recherches métallurgiques,*
École des Mines de Paris,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 78.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Sur l'anisotropie biaxiale des couches épaisses cylindriques de nickel électrolytique.* Note (*) de M. **Bernhard F. Rothenstein** et Mme **Vera Tudor**, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que l'effet Matteucci spontané consiste dans l'apparition d'une tension électrique U_M entre les extrémités d'un fil ferromagnétique placé dans un champ magnétique alternatif longitudinal et que l'effet Procopiu consiste dans l'induction d'une f. é. m. E_P dans une bobine sonde qui entoure un fil ferromagnétique parcouru par un courant alternatif. Dans certaines

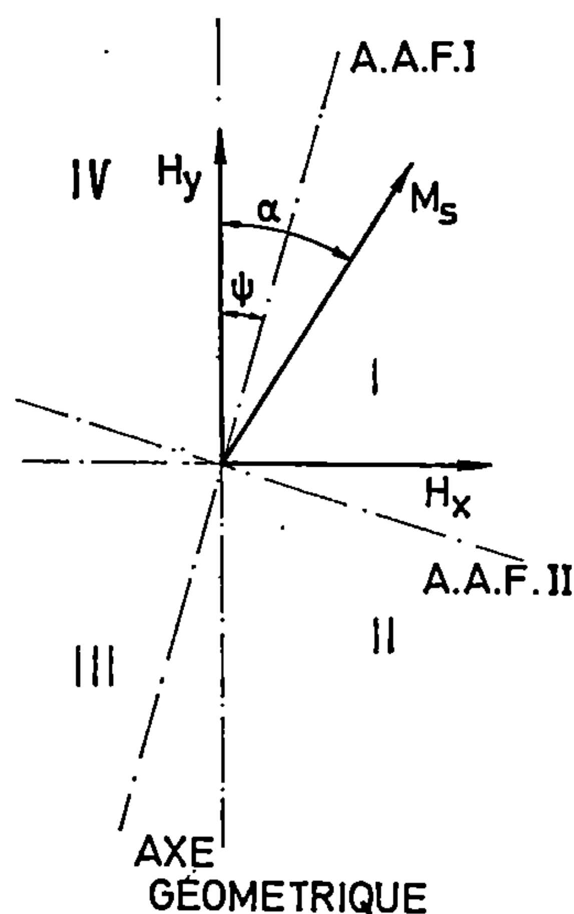


Fig. 1. — Topographie des axes d'aimantation facile (A. A. F.).

conditions U_M et E_P présentent des impulsions caractéristiques pour l'anisotropie des éprouvettes étudiées. La forme des impulsions dans l'effet Matteucci peut-être modifiée à l'aide d'un champ magnétique continu circulaire H_x et dans l'effet Procopiu à l'aide d'un champ magnétique continu longitudinal [(1) à (3)].

Si les éprouvettes qu'on étudie sont des couches ferromagnétiques cylindriques avec un axe d'aimantation facile (A. A. F.) qui ne coïncide pas avec l'axe géométrique, formant avec elle un angle ψ, les formes possibles pour les impulsions peuvent être déduites à l'aide du modèle de Wolfart-Stoner (4). La forme des impulsions se modifie d'une manière caractéris-

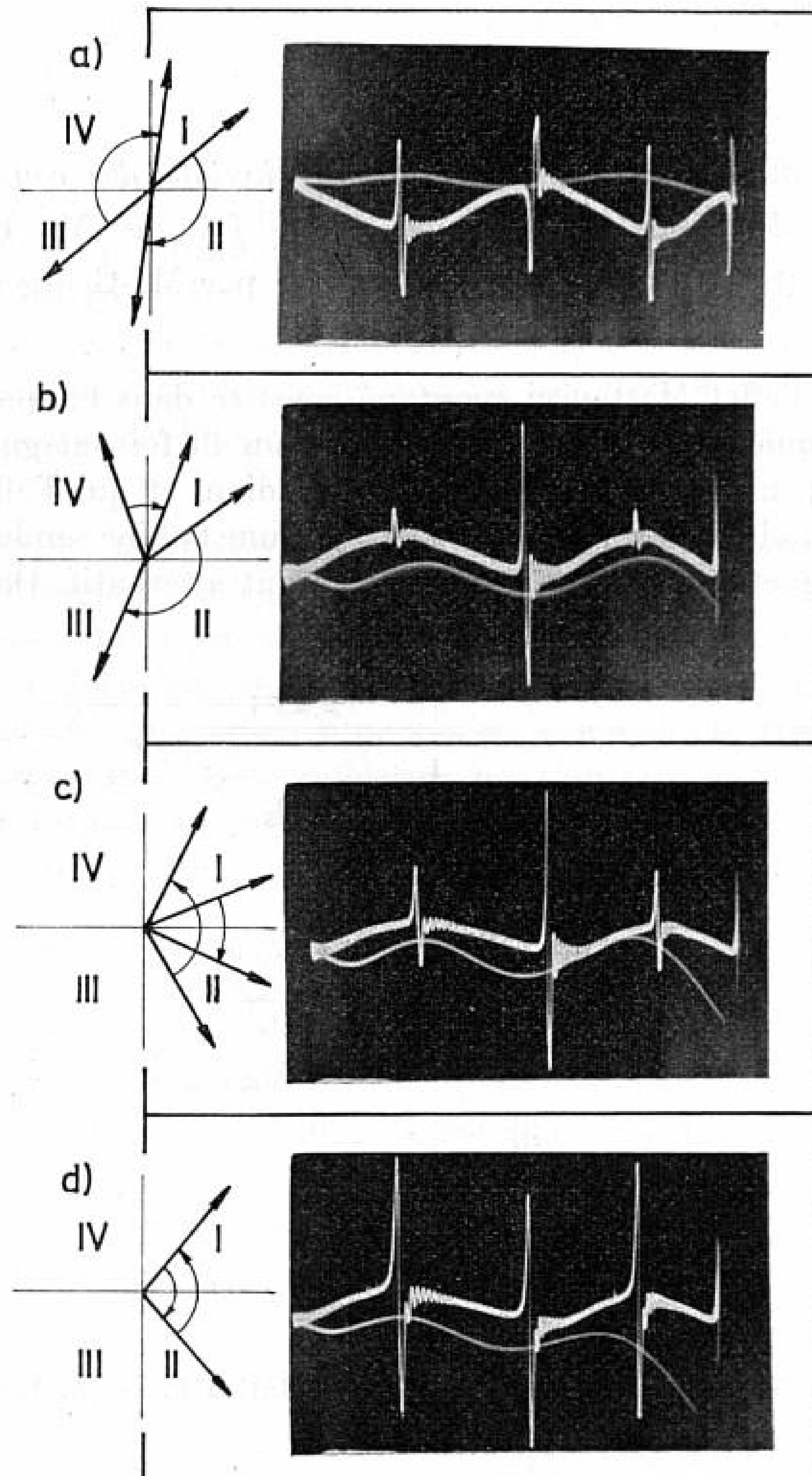


Fig. 2 *a*.

Variation en fonction du temps de la tension U_M pour différentes valeurs de l'intensité du champ magnétique continu circulaire H_x qui change la forme des impulsions et les inversions correspondantes du vecteur d'aimantation spontanée M_s.

tique lorsqu'on passe de $\psi < 45^o$ à $\psi > 45^o$. Nous avons obtenu des résultats en bonne concordance avec le modèle avec des couches cylindriques de nickel, traitées à 300°C et fortement déformées par traction ou par torsion.

Dans le cas des couches cylindriques épaisses de nickel (20 μm) traitées à 300°C, les impulsions dans l'effet Matteucci correspondent à une valeur $\psi < 45^o$ et les impulsions dans l'effet Procopiu à une valeur $\psi > 45^o$.

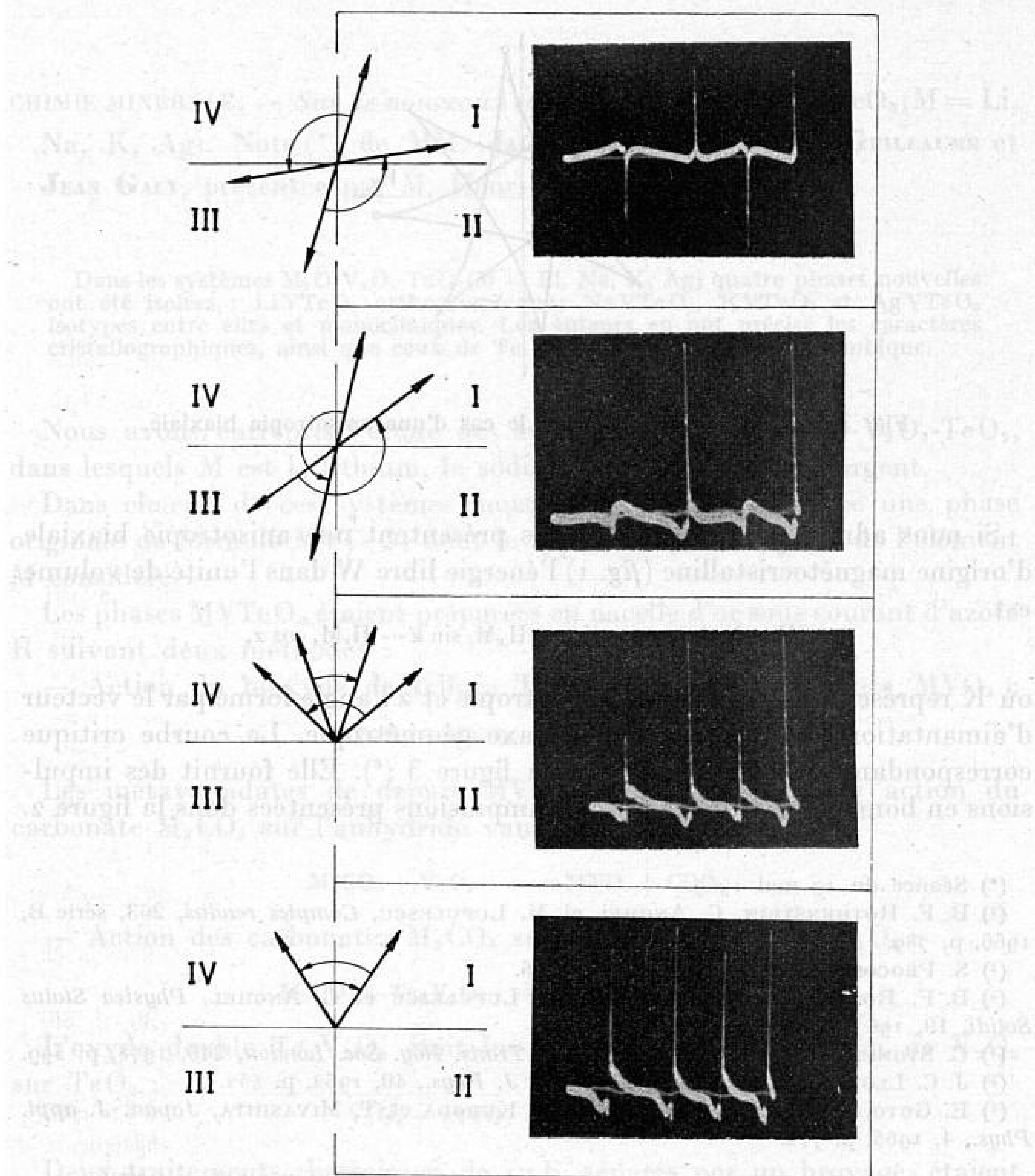


Fig. 2 *b*.

Variation en fonction du temps de la f. é. m. E_P, pour différentes valeurs de l'intensité du champ magnétique continu longitudinal H_l qui change la forme des impulsions et les inversions correspondantes du vecteur d'aimantation spontanée M_s.

Des résultats typiques sont présentés dans la figure 2.

Après Lloyd et Smith le nickel électrolytique obtenu comme nos couches dans un bain qui contient de la saccharine, présente après un traitement à 250-300°C des grains très gros ([5]).

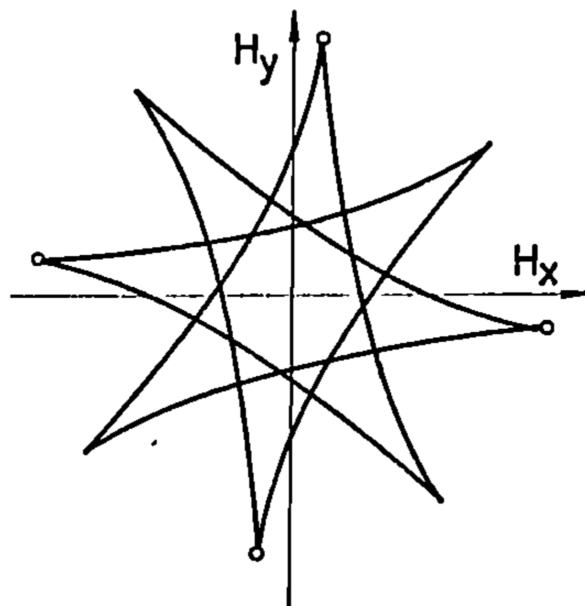


Fig. 3. — Courbe critique dans le cas d'une anisotropie biaxiale.

Si nous admettons que les couches présentent une anisotropie biaxiale d'origine magnétocristalline (*fig.* 1) l'énergie libre W dans l'unité de volume est

$$W = K \sin^2 2 (\alpha - \psi) - H_x M_s \sin \alpha - H_y M_s \cos \alpha,$$

où K représente la constante d'anisotropie et α l'angle formé par le vecteur d'aimantation spontanée M_s avec l'axe géométrique. La courbe critique correspondante est présentée dans la figure 3 ([6]). Elle fournit des impulsions en bonne concordance avec les impulsions présentées dans la figure 2.

(*) Séance du 19 mai 1969.

([1]) B. F. Rothenstein, C. Anghel et M. Lupulescu, *Comptes rendus*, 263, série B, 1966, p. 789.

([2]) S. Procopiu, *J. Phys.*, 1, 1930, p. 306.

([3]) B. F. Rothenstein, A. Policec, M. Lupulescu et C. Anghel, *Physica Status Solidi*, 19, 1967, p. 613.

([4]) C. Stoner et E. P. Wolfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 240, 1948, p. 599.

([5]) J. C. Lloyd et R. S. Smith, *Canadian J. Phys.*, 40, 1962, p. 452.

([6]) E. Goto, N. Hayashi, N. Honna, R. Kuroda et T. Miyashita, *Japan. J. appl. Phys.*, 4, 1965, p. 712.

(Institut Polytechnique Timişoara
Laboratoire de Physique,
République Socialiste
de Roumanie.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur de nouveaux composés de formule* $MVTeO_5$ ($M = Li$, Na, K, Ag). Note (*) de MM. **Jacques Darriet, Gilles Guillaume** et **Jean Galy**, présentée par M. Henri Moureu.

Dans les systèmes M_2O-V_2O_5-TeO_2 ($M = Li$, Na, K, Ag) quatre phases nouvelles ont été isolées : $LiVTeO_5$ orthorhombique; $NaVTeO_5$, $KVTeO_5$ et $AgVTeO_5$ isotypes entre elles et monocliniques. Les auteurs en ont précisé les caractères cristallographiques, ainsi que ceux de $Te_2V_2O_9$ de symétrie orthorhombique.

Nous avons entrepris l'étude des systèmes ternaires M_2O-V_2O_5-TeO_2, dans lesquels M est le lithium, le sodium, le potassium et l'argent.

Dans chacun de ces systèmes nous avons mis en évidence une phase originale de formule $MVTeO_5$ dont le type structural dépend de l'élément M considéré.

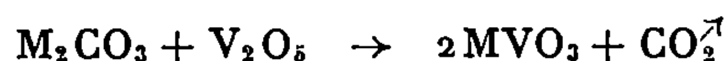
Les phases $MVTeO_5$ étaient préparées en nacelle d'or sous courant d'azote suivant deux méthodes :

— Action du bioxyde de tellure TeO_2 sur le métavanadate MVO_3 :



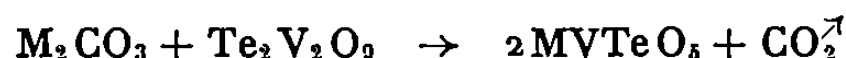
$$TeO_2 + MVO_3 \rightarrow MVTeO_5$$

Les métavanadates de départ MVO_3 étaient obtenus par action du carbonate M_2CO_3 sur l'anhydride vanadique V_2O_5 :



$$M_2CO_3 + V_2O_5 \rightarrow 2\,MVO_3 + CO_2\nearrow$$

— Action des carbonates M_2CO_3 sur l'oxyde double $Te_2V_2O_9$:



$$M_2CO_3 + Te_2V_2O_9 \rightarrow 2\,MVTeO_5 + CO_2\nearrow$$

L'oxyde double $Te_2V_2O_9$ était lui-même préparé par action de V_2O_5 sur TeO_2 :



$$V_2O_5 + 2\,TeO_2 \rightarrow Te_2V_2O_9$$

Deux traitements thermiques de 12 h, séparés par un broyage, étaient effectués à 500°C dans le cas du lithium et du sodium, à 380°C seulement dans le cas du potassium et de l'argent, cette précaution étant indispensable pour éviter la fusion qui eût entraîné des pertes d'oxygène.

Les composés $MVTeO_5$ obtenus sont des poudres cristallisées de couleur jaune, qui fondent sans se décomposer. Ils ne sont pas oxydables sous des pressions d'oxygène inférieures à 1 atm.

Étude radiocristallographique. — L'oxyde double $Te_2V_2O_9$ avait été préparé précédemment par G. A. Chase et C. J. Phillips [1]; le spectre de poudre que nous obtenons est en excellent accord avec celui de ces auteurs. Aucune donnée cristallographique n'était connue. Nous avons obtenu un monocristal par fusion à 500°C et refroidissement lent.

Une étude complète par diffraction X montre que $Te_2V_2O_9$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres : $a = 28,08 \pm 0,01$ Å, $b = 6,794 \pm 0,005$ Å, $c = 7,218 \pm 0,005$ Å.

Les règles d'existence relevées : $hkl : h + k, k + l = 2n$, $0kl : k + l = 4n$, $h0l : h + l = 4n$, conduisent au groupe spatial F dd 2. Le spectre de poudre a été indexé. La densité mesurée ($d_{exp} = 4,80 \pm 0,03$) implique huit motifs $Te_2V_2O_9$ par maille ($d_x = 4,83$).

L'étude radiocristallographique des composés $NaVTeO_5$, $KVTeO_5$ et $AgVTeO_5$ montre qu'ils possèdent une structure originale et qu'ils sont isotypes entre eux, alors que $LiVTeO_5$, également de structure inédite, s'en différencie.

Une étude par diffraction X sur monocristaux de $LiVTeO_5$ et de $NaVTeO_5$ a permis de préciser leurs données cristallographiques. Les monocristaux ont été obtenus par fusion à 550°C et refroidissement lent.

$LiVTeO_5$ cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres. $a = 9,509 \pm 0,005$ Å, $b = 8,353 \pm 0,005$ Å, $c = 5,285 \pm 0,003$ Å.

TABLEAU I.

$LiVTeO_5$.

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	$h\ k\ l$.
35	6,29	6,28	1 1 0
25	4,75	4,75	2 0 0
70	4,62	4,62	1 0 1
<2	4,18	4,18	0 2 0
50	4,04	4,04	1 1 1
45	3,821	3,824	1 2 0
60	3,535	3,535	2 0 1
100	3,255	3,255	2 1 1
50	3,097	3,098	1 2 1
30	2,963	2,964	3 1 0
3	2,698	2,698	2 2 1
<2	2,673	2,672	1 3 0
20	2,644	2,643	0 0 2
20	2,583	2,585	3 1 1
<2	2,547	2,546	1 0 2
25	2,518	2,519	0 1 2
35	2,436	2,435	1 1 2
10	2,402	2,403	2 3 0
40	2,378	2,377	4 0 0
35	2,309	2,310	2 0 2
<2	2,279	2,278	3 2 1
<2	2,228	2,226	2 1 2
4	2,187	2,187	2 3 1
5	2,172	2,174	1 2 2
7	2,099	2,099	4 1 1
2	2,067	2,066	4 2 0
2	2,037	2,040	1 4 0
7	2,029	2,030	3 0 2

$NaVTeO_5$.

$\frac{I}{I_0}$	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	$h\ k\ l$.
90	5,70	5,69	0 2 0
55	5,12	5,13	1 1 0
100	4,52	4,52	1 1 $\bar{1}$
<2	4,33	4,32	0 2 1
<2	3,324	3,323	0 0 2
35	3,295	3,296	0 3 1
35	3,207	3,208	1 0 $\bar{2}$
80	3,163	3,166	1 3 0
4	3,087	3,088	1 1 $\bar{2}$
5	3,009	3,008	1 3 $\bar{1}$
55	2,868	2,869	2 0 0
30	2,794	2,795	1 2 $\bar{2}$
		2,794	2 1 $\bar{1}$
10	2,729	2,729	1 3 1
30	2,629	2,629	1 0 2
15	2,562	2,562	2 2 0
		2,562	1 1 2
15	2,499	2,500	0 3 2
5	2,465	2,466	1 4 $\bar{1}$
		2,465	2 0 $\bar{2}$
<2	2,410	2,409	2 1 $\bar{2}$
15	2,385	2,387	1 2 2
		2,387	2 1 1
5	2,305	2,305	1 4 1
20	2,262	2,262	2 2 $\bar{2}$
10	2,203	2,202	1 1 $\bar{3}$

Trois règles d'existence ont été relevées : $h00 : h = 2n$, $0k0 : k = 2n$, $00l : l = 2n$. Elles correspondent au groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$. La densité mesurée ($d_{exp} = 4{,}18 \pm 0{,}02$) est en bon accord avec la densité calculée ($d_x = 4{,}20$) pour quatre motifs $LiVTeO_5$ par maille.

$NaVTeO_5$ cristallise dans le système monoclinique avec les paramètres : $a = 5{,}891 \pm 0{,}003$ Å, $b = 11{,}389 \pm 0{,}005$ Å, $c = 6{,}823 \pm 0{,}003$ Å et $\beta = 103°5' \pm 10'$. Les règles d'existence $h0l : l = 2n$, $0k0 : k = 2n$ correspondent au groupe spatial $P\,2_1/c$. Les densités mesurées et calculées ($d_{exp} = 4{,}18 \pm 0{,}01$ et $d_x = 4{,}19$) sont en excellent accord pour quatre motifs $NaVTeO_5$ par maille.

Nous indexons les spectres de diffraction X de $LiVTeO_5$ et $NaVTeO_5$ au tableau I. L'indexation des spectres de $KVTeO_5$ et $AgVTeO_5$ s'en déduit par isotypie.

Nous groupons l'ensemble des données cristallographiques de toutes les phases $MVTeO_5$ obtenues (M = Li, Na, K, Ag) au tableau II.

TABLEAU II.

	$LiVTeO_5$.	$NaVTeO_5$.	$KVTeO_5$.	$AgVTeO_5$.
a (Å)................	9,509	5,891	6,393	5,877
	±0,005	±0,003	±0,003	±0,003
b (Å)................	8,353	11,389	11,608	11,400
	±0,005	±0,005	±0,005	±0,005
c (Å)................	5,285	6,823	6,885	6,817
	±0,003	±0,003	±0,003	±0,003
β..................	–	103°5′	105°5′	102°36′
		±10′	±10′	±10′
Groupe spatial.......	$P\,2_1 2_1 2_1$	$P\,2_1/c$	$P\,2_1/c$	$P\,2_1/c$
d_{exp}.................	4,18	4,18	3,96	5,50
	±0,02	±0,01	±0,02	±0,03
d_x...................	4,20	4,19	4,01	5,46
Z..................	4	4	4	4

Une étude structurale est en cours pour déterminer les structures de $Te_2V_2O_9$, $LiVTeO_5$ et $NaVTeO_5$. Ces recherches seront également étendues aux cas où M est le rubidium et le césium.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) G. A. CHASE et C. J. PHILLIPS, *J. Amer. Ceram. Soc.*, septembre 1964, p. 467.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système métaphosphate de cæsium-métaphosphate de cadmium.* Note (*) de Mme **Marie-Thérèse Averbuch-Pouchot**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du système $CsPO_3$-$Cd(PO_3)_2$ montre l'existence de deux nouveaux composés définis : $CdCs_2(PO_3)_4$ et $CdCs(PO_3)_3$. $CdCs_2(PO_3)_4$ est monoclinique. Il s'agit d'un polyphosphate en chaînes infinies. Sa maille

$a = 11,65$ Å ; $b = 13,44$; $c = 8,014$; $\beta = 102°,02$

renferme quatre unités moléculaires.

$CdCs(PO_3)_3$ est un trimétaphosphate. Sa maille

$a = 7,507$ Å ; $b = 12,68$; $c = 9,533$

renferme également quatre unités moléculaires.

Diagramme d'équilibre $CsPO_3$-$Cd(PO_3)_2$. — Ce diagramme a été établi par analyse thermique différentielle utilisée en montée de température à la vitesse de 5°C/m. La représentation graphique de ce diagramme donnée dans la figure met en évidence l'existence de deux composés définis : $CdCs_2(PO_3)_4$ et $CdCs(PO_3)_3$. La transformation réversible α-β du polyphosphate de cadmium appasaît à 840°C. La transformation réversible α-β du polyphosphate de cæsium est nettement visible à 474°C.

Étude cristallographique. — A. $CdCs_2(PO_3)_4$. — Les échantillons utilisés pour les études de diffraction ont été préparés par calcination à 650°C d'un mélange de phosphate biammonique, carbonate de cadmium et carbonate de cæsium. L'examen des diagrammes de diffraction montre que ce composé est monoclinique avec une maille :

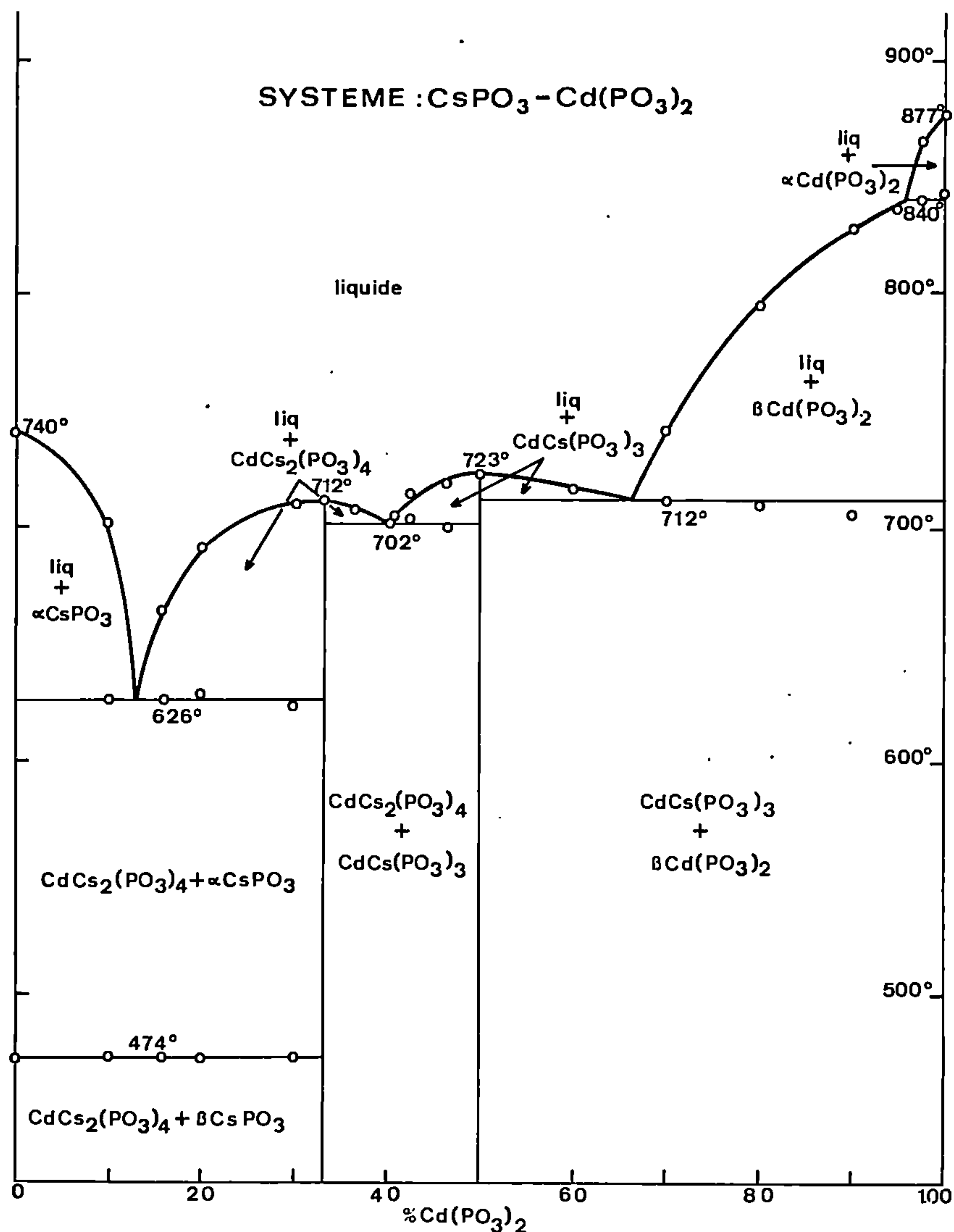
$$a = 11,65 \pm 0,05 \text{ Å}; \quad b = 13,44 \pm 0,05 \text{ Å}, \quad c = 8,014 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad \beta = 102,02 \pm 0°,05$$

renfermant quatre unités moléculaires.

Les extinctions observées conduisent au groupe d'espace $P\,2_1/n$. L'analyse chromatographique montre qu'il s'agit d'un polyphosphate en chaînes infinies. Ce composé est isomorphe de composés déjà décrits [(1), (2)]. Le tableau I donne le dépouillement d'un diagramme de diffraction de ce composé.

B. $CdCs(PO_3)_3$. — Les échantillons destinés aux études de diffraction par la méthode des poudres ont été préparés suivant le même technique expérimentale que pour le composé précédent. Les monocristaux sont obtenus en portant à 400°C un bain d'acide orthophosphorique additionné d'un mélange de carbonates de cæsium et de cadmium. Les cris-

taux obtenus présentent la même morphologie que ceux de la variété monoclinique de $CaNH_4(PO_3)_3$ décrite par Grenier ([3]). Cependant un examen approfondi des diagrammes de poudre et de la répartition des intensités des tâches des diagrammes de Weissenberg ne permet pas de



conclure à cette isomorphie. Ce composé sera donc décrit avec une maille orthorhombique :

$$a = 7,507 \pm 0,005 \text{ Å}, \quad b = 12,68 \pm 0,02 \text{ Å}, \quad c = 9,533 \pm 0,008 \text{ Å}.$$

renfermant quatre unités moléculaires.

Il semble donc que dans ce cas il y ait isomorphie avec la variété orthorhombique de $MgNH_4(PO_3)_3$ ([3]).

C. R. Acad. Sc. Paris, t. 269 (7 juillet 1969).

TABLEAU I.

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $CdCs_2(PO_3)_4$.

h, k, l.	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	*h, k, l.*	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
1 1 0	8,69	8,69	4	3 0 $\bar{1}$	3,735	3,731	<1
1 0 $\bar{1}$	7,19	–	–	3 1 0	3,653	3,653	15
0 1 1	6,77	–	–	3 1 $\bar{1}$	3,599	3,596 (3,599 et 3,597)	59 (3,599 à 3,567)
0 2 0	6,72	6,73	<1	2 0 $\bar{2}$	3,597		
1 1 $\bar{1}$	6,34	6,34	12	1 3 1	3,569	3,568 (3,569 et 3,567)	
1 0 1	5,91	–	–	2 2 1	3,567		
1 2 0	5,79	–	–	2 3 0	3,521	–	–
2 0 0	5,69	–	–	2 1 $\bar{2}$	3,475	–	–
1 1 1	5,41	5,42	<1	1 2 $\bar{2}$	3,417	–	–
2 1 0	5,24	–	–	0 2 2	3,385	3,383 (3,385 et 3,378)	39 (3,385 à 3,359)
0 2 1	5,10	5,10	22	2 3 $\bar{1}$	3,378		
1 2 $\bar{1}$	4,91	–	–	1 1 2	3,377	–	
2 1 $\bar{1}$	4,80	–	–	0 4 0	3,359	3,361	
1 2 1	4,44	4,43	<1	3 2 0	3,305	3,305	<1
2 2 0	4,34	4,33	<1	3 2 $\bar{1}$	3,265	3,264	<1
1 3 0	4,17	4,17	<1	1 4 0	3,222	3,220	<1
2 2 $\bar{1}$	4,08	4,08	<1	2 2 $\bar{2}$	3,171	3,173 (3,171 et 3,168)	<1
2 1 1	4,02	–	–	3 0 1	3,168		
0 0 2	3,919	–	–	1 2 2	3,096	–	–
0 3 1	3,889	–	–	0 4 1	3,088	3,090	<1
1 1 $\bar{2}$	3,806	3,808 (3,806 et 3,802)	51	3 1 1	3,083	–	–
1 3 $\bar{1}$	3,802			2 3 1	3,067	3,065	<1
0 1 2	3,762	–	–				

TABLEAU II.

Dépouillement d'un diagramme de diffraction de $CdCs(PO_3)_3$.

h, k, l.	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$	*h, k, l.*	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	$I_{obs.}$
0 1 1	7,62	7,64	73	2 2 1	3,059	3,059	100
1 1 0	6,46	6,47	18	0 4 1	3,008	3,010	29
0 2 0	6,34	6,35	3	2 0 2	2,949	2,949	26
1 1 1	5,35	5,36	2	1 3 2	2,914	2,916	35
0 2 1	5,28	5,28	2	2 1 2	2,873	2,872	5
0 0 2	4,77	–	–	1 1 3	2,851	2,851	18
0 1 2	4,46	4,47	20	0 2 3	2,839	2,841	24
1 2 1	4,32	4,32	9	1 4 1	2,794	2,792	29
1 0 2	4,02	4,03	57	2 3 1	2,691	2,692	5
0 3 1	3,864	3,869	69 (3,869 à 3,808)	2 2 2	2,674	2,674	24
1 1 2	3,835	3,839		1 2 3	2,656	2,657	14
0 2 2	3,810	3,808		0 4 2	2,640	2,639	7
2 0 0	3,754	3,755	37	0 3 3	2,540	–	–
1 3 0	3,683	3,686	52	1 4 2	2,490	2,490	8
1 3 1	3,435	–	–	3 1 0	2,455	2,455	3
1 2 2	3,397	3,398	37	0 5 1	2,450	–	–
2 1 1	3,367	3,366	24	2 4 0	2,422	–	–
2 2 0	3,230	–	–	2 3 2	2,418	2,418	16
0 4 0	3,170	–	–	1 3 3	2,406	–	–
0 3 2	3,162	3,160	10	1 5 0	2,402	2,402	2
0 1 3	3,082	–	–	0 0 4	2,383	–	–

L'analyse chromatographique montre qu'il s'agit d'un trimétaphosphate. Le tableau II donne le dépouillement d'un diagramme de diffraction de ce composé.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) A. Mermet, M. T. Averbuch-Pouchot et A. Durif, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 92, 1969; p. 87-90.

(2) A. Durif, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 109-134.

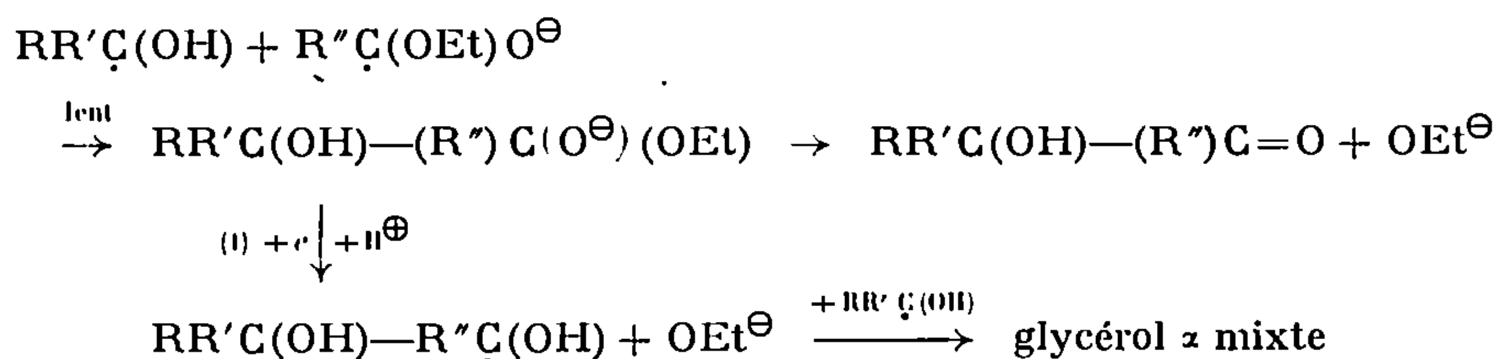
(3) J.-C. Grenier et R. Masse, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.*, 91, 1968, p. 428-439.

(*Laboratoire d'Électrostatique et de Physique du Métal, rue des Martyrs,* CEDEX *n°* 166, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution au mécanisme radicalaire de réduction condensatrice électrolytique ou chimique d'aldéhydes, de cétones et d'esters.* Note (*) de M. **Joseph Wiemann**, Mme **Sa-Le-Thi-Thuan**, MM. **Daniel Lelandais** et **Michel Dedieu**, présentée par M. Alfred Kastler.

La réduction condensatrice de cétones et d'esters saturés en glycérols α, la structure des produits presque entièrement symétriques, obtenus par isomérisation *cis-trans* dans les réductions des aldéhydes α-éthyléniques, le captage de radicaux par des carbocations ou radicaux provenant de l'anode dans des réductions sans diaphragme, donnant aussi des produits symétriques, semblent bien démontrer un mécanisme radicalaire lors de ces condensations.

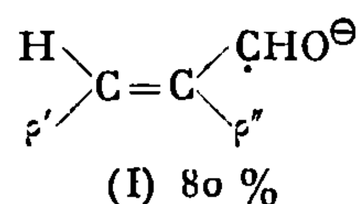
La condensation très ancienne par réduction d'une cétone RCOR′ (ou d'un aldéhyde R = H) ou d'un ester R″COOEt par voie chimique ou électrolytique a été appliquée à des séries très variées saturées ou non [1]; elle conduit normalement dans le cas des cétones (ou aldéhydes R = H), à un potentiel de réduction convenable, aux alcools et aux α-glycols $[RR'C(OH)]_2$, par un processus monoélectronique quasi réversible par l'intermédiaire d'un radical RR′Ċ(OH), même avec les composés non saturés [2]; elle conduit aux alcyloïnes (R″COCHOHR″) dans le cas des esters par un stade primaire aussi quasi reversible à un électron donnant un radical-anion [3] R″Ċ(OEt)O⊖. Des condensations, appelées mixtes, entre des cétones différentes (RCOR′ et R‴COR⁗ ou aldéhydes R = R‴ = H) ont conduit facilement dans certains cas à des glycols α mixtes RR′C(OH)—C(OH)R‴R⁗ [4]. La condensation réductrice mixte entre un ester R″COOEt et une cétone saturée RCOR′ a fourni des α cétones R″COC(OH)RR′, mais aussi des α-glycérols mixtes RR′C(OH)R″C(OH)C(OH)RR′, ces derniers ne dérivent pas des cétols; cette condensation de trois molécules est surprenante; à la lumière des mécanismes mieux connus actuellement, on peut proposer le schéma suivant, puisque l'introduction en quantité équimoléculaire de l'ester et de l'acétone produit les meilleurs rendements dans les deux produits [5] :

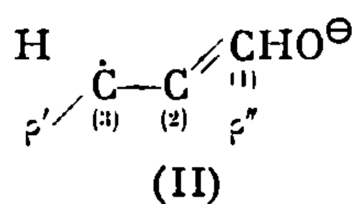


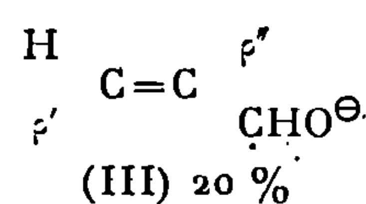
La coupure facile par réduction d'une liaison C—(OEt) du type acétal dans le stade (1) est analogue à celle proposée dans des esters phosphoriques [6]. Dans le cas des composés α-éthyléniques ρρ′C=Cρ″—COρ‴

(ou $\rho\rho'C{=}C\rho''CN$) différents mécanismes de réduction ont été proposés ([7]); on peut les classer principalement en mécanismes radicalaires ([8a]) en milieu acide surtout (exposé ci-dessous) et en mécanismes par carbanion ([8b]); ce dernier consistant dans l'attaque des carbanions $\rho\rho'C{=}C\rho''{-}C^{\ominus}\rho''OH$ ou $\rho\rho'C^{\ominus}{-}CH\rho''{-}CO\rho'''$ obtenus par la réduction à l'aide de deux électrons sur le composé α-éthylénique de départ; des mécanismes mixtes ont aussi été proposés ([8c]).

La réduction à bas potentiel (par le zinc et l'acide acétique), donnant sélectivement des glycols α, conduit à une isomérisation de certains radicaux *cis* (ρ = H) $\rho'(H)C{=}C(\rho'')$ liés au groupement aldéhyde (ρ''' = H) en radicaux *trans* $\rho'(H)C{=}C(\rho'')$ pour certains substitutants ρ' et ρ'' différents de H; le rapport *cis/trans* est le même et de l'ordre de 4, quelque soit le composé de départ (au moins si ρ' et ρ'' ne sont pas trop différents); ceci semble montrer que l'on passe par un même intermédiaire, qui doit être le radical anion ([11]) (ou plutôt par action de $H^{\oplus}$, le radical neutre correspondant, le milieu étant acide) mésomère :


(I) 80 %

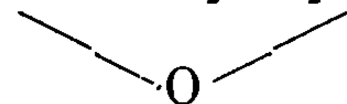

(II)


(III) 20 %

mais avec le zinc la séparation de la paire d'ions formée par ces radicaux et $Zn^{\oplus\oplus}$ à la surface du zinc n'est pas assez poussée pour permettre une liaison par les carbones indiqués (3), l'ion zinc s'associant très facilement à des ions oxygénés, même $(ClO_4)^{\ominus}$ ([9]); ceci permet donc un couplage des radicaux anions soit (I), (III) ou (I), (I) ou (III), (III) en α-glycols correspondants; ceux-ci ont été mis en évidence dans un cas au moins (ρ'' = Me; ρ' = Et); la stabilité ou peut-être la libération du radical anion de l'ion $Zn^{\oplus\oplus}$ de (I) par suite de l'empêchement stérique étant plus grande, c'est le glycol (I), (I) et l'alcool correspondant (80 %) qui sont les plus abondants et ceci pour plusieurs radicaux ρ' et ρ'' ([10]); l'attaque dissymétrique d'un aldéhyde correspondant à (I) (tiglique $\rho' = \rho''$ = CH_3 en *cis* par exemple) par le carbanion $\rho'CH{=}C\rho''{-}\overset{\ominus}{C}HOH$ pouvant renfermer les deux structures (I) et (III) ne pourrait donner le glycol α (III), (III) sysmétrique (ρ' et ρ'' en *trans*) pour une question de symétrie; le mécanisme radicalaire est donc ici nécessaire.

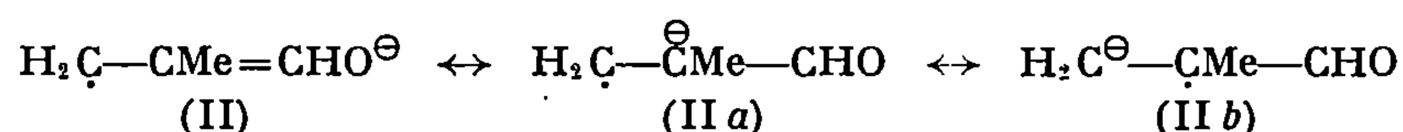
La réduction condensatrice par des métaux comme le magnésium et les alcalins donnant des paires d'ions mieux séparées, ou la réduction électrolytique à des potentiels plus élevés a conduit à des ε-dialdéhydes (ρ''' = H) ou des ε-dicétones ($\rho''' \neq$ H), se cyclisant en produits cyclopenténiques, comme cela a été constaté il y a longtemps ([7]); mais on peut obtenir ces composés ε difonctionnels par couplage de deux radicaux (II)

dans le cas de l'acroléine ($\rho = \rho' = \rho'' = \rho''' = H$), si le groupement aldéhyde est protégé par solvatation; il en est de même pour les cétones α-éthyléniques [11]. Sans cette protection plusieurs produits sont obtenus; deux radicaux (I) ou (III) donnent des glycols α comme on l'a vu ci-dessus; un radical (I) ou (III) soudé à un radical (II) produit le γ-aldol $H_2C{=}CHCHOHCH_2CH_2CHO$, conduisant par cyclisation à l'hydroxy-furannique $H_2C{=}CH{-}CH{-}CH_2CH_2CHOH$, comme cela a été constaté



souvent déjà dans les réductions par les métaux et aussi par voie électrolytique [12].

Dans le cas de l'α-méthyl-acroléine si la réduction est effectuée sans séparer les compartiments anodique et cathodique, en milieu tampon acétique, propionique, butyrique, isobutyrique ou pivalique, on trouve des dialdéhydes succiniques $[OCH{-}CMe(CH_2R'')]_2$, où R'' est respectivement un radiacl méthyle, éthyle et propyle (mais non isobutyle et tertiobutyle). On est conduit à admettre d'abord que le radical formé à partir de l'α-méthyl-acroléine présente la mésomérie suivante :



$$H_2\dot{C}{-}CMe{=}CHO^{\ominus} \leftrightarrow H_2\dot{C}{-}\overset{\ominus}{C}Me{-}CHO \leftrightarrow H_2C^{\ominus}{-}\dot{C}Me{-}CHO$$

(II) (II *a*) (II *b*)

ensuite le radical $\dot{R}''$, obtenu à l'anode à partir de l'acide $R''COOH$ ou plutôt le cation $R''^{\oplus}$ fourni par $\dot{R}''+H_2O_2$ (ou un oxydant) $\rightarrow R''^{\oplus}+\dot{O}H+OH^{\ominus}$ [13] peut s'unir par suite de la vie plus longue du radical substitué ayant l'électron libre plus protégé (II*b*) à celui-ci donnant $R''CH_2\dot{C}Me{-}CHO$, puis le dialdéhyde succinique substitué par duplication. Ainsi l'α-méthyl-acroléine par réduction dans l'acide acétique ($R'' = CH_3$) a donné les aldéhydes diéthyl-α, α', diméthyl-α, α' succiniques méso- et *d*, *l*; ces dialdéhydes ont aussi été caractérisés par les dioximes correspondants; mais la séparation des isomères est difficile; dans les acides propioniques ($R'' = C_2H_5$) et butyriques ($R'' = nC_3H_7$) on a de même isolé les dialdéhydes succiniques correspondants; dans l'acide pivalique ($R'' = CMe_3$) et isobutyrique ($R'' = CHMe_2$) par suite sans doute de l'encombrement ou de la stabilité des radicaux ou anions formés ici aucun produit provenant de l'acide du milieu n'a été isolé [14]. Dans l'attaque d'un carbanion $\rho\rho'\overset{\ominus}{C}{-}CH\rho''CHO$ sur une molécule $\rho\rho'C{=}C\rho''{-}CHO$, l'intervention de $\dot{R}''$ ou du cation $R''^{\oplus}$ devrait conduire à des dérivés dissymétriques provenant du carbanion, et non aux composés succiniques symétriques obtenus.

En conclusion d'après la symétrie des produits de condensation obtenus lors de la réduction électrolytique ou par voie chimique d'aldéhydes ou de cétones α-éthyléniques en milieu acide, le mécanisme de cette réduction semble bien se faire par un intermédiaire radicalaire. Le détail des expé-

riences, la description des composés isolés, leurs dérivés, les spectres R. M. N. et de masse seront décrits dans une autre revue; tous ces résultats ainsi que les analyses correspondent aux structures décrites.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) V. PRELOG, L. FRENKEL, M. KOBELT et P. BARMAN, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1947 p. 1741; V. L. HANSLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 2303; F. BOUGUET et CH. PAQUOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 1165.

(2) R. PASTERNAK, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 763; M. G. GRINER, *Ann. Chim.*, (6), 26, 1892, p. 369; H. D. LAW, *J. Chem. Soc.*, 71, 1907, p. 705 et 101, 1912, p. 1016; J. THIELS, *Chem. Ber.*, 32, 1899, p. 1296.

(3) A. V. IL'YASOV, YU. M. KARGIN, YA. A. LEVIN, I. D. MOROZOVA, N. N. SOTNIKOVA, V. KH. IVANOVA et R. T. SAFIN, *Izvestia Akad. Nauk. S. S. S. R.*, Ser. Khim., 1968, p. 736 et 740 (trad. p. 711 et 715).

(4) J. WIEMANN, *Ann. Chim.* (11), 5, 1936, p. 271; G. LAUDE et J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1946, p. 256.

(5) M. LE MAMLOK et J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1424; J. KAPRON et J. WIEMANN, *Ibid.*, 1945, p. 945; J. KAPRON, *Ann. Chim.*, (12), 3, 1948, p. 142.

(6) V. G. MAIRANOVSKI, L. N. FOKINA, L. A. VAKULOVA et G. I. SAMOKHVALOV, *Zhur. Obsk. Khimii*, 36, 1966, p. 1345 (trad. p. 1360).

(7) W. E. THIESSEN, *Mass. Inst. et Tech.*; départ. Chem. (*Seminars Org. Chem.*, 1956-1957, 2e sem., p. 268 et réf. citées).

(8) (*a*) Y. ARAD, M. LEVY, I. R. MILLER et D. VOFSI, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 899; (*b*) M. M. BAIZER et J. O. ANDERSON, *Ibid.*, 111, 1964, p. 225; K. SUGINO et T. NONAKA, *Electrochim. Acta*, 13, 1968, p. 613 et *J. Electrochim. Soc.*, 112, 1965, p. 1241; (*c*) L. EBERSON, *Act. Chem. Scand.*, 18, 1964, p. 1255.

(9) S. A. AL-BALDAWI et T.-E. GOUGH, *Canad. J. Ch.*, 47, 1969, p. 1417.

(10) Mme SA-LE-THI-THUAN, *Thèse*, Paris 1967 et travail inédit.

(11) J. WIEMANN et M. L. BOUGUERRA, *Ann. Chim.*, (14), 2, 1967, p. 35; Brevets C. N. R.S. no prov. 87418 et Add. 100136 et no prov. 173150.

(12) J. WIEMANN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1454 et 1964, p. 2545; J. WIEMANN et M. PAGET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 285 et M. PAGET, *Thèse d'Ing. Docteur*, Paris, 1955.

(13) R. O. G. NORMAN et P. R. WEST, *J. Chem. Soc.*, 1969, B, p. 389.

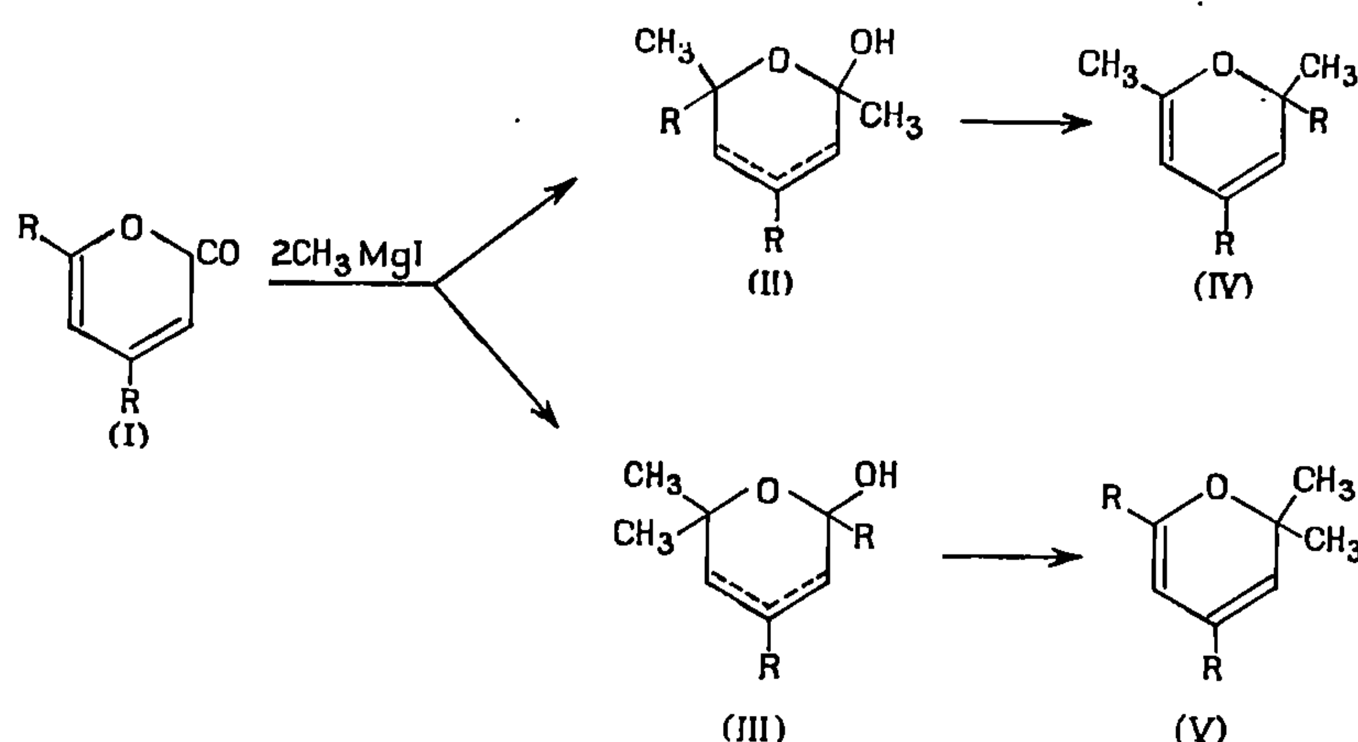
(14) Travail en cours avec la collaboration technique de J. P. Girault.

(*Laboratoire de Chimie organique structurale,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

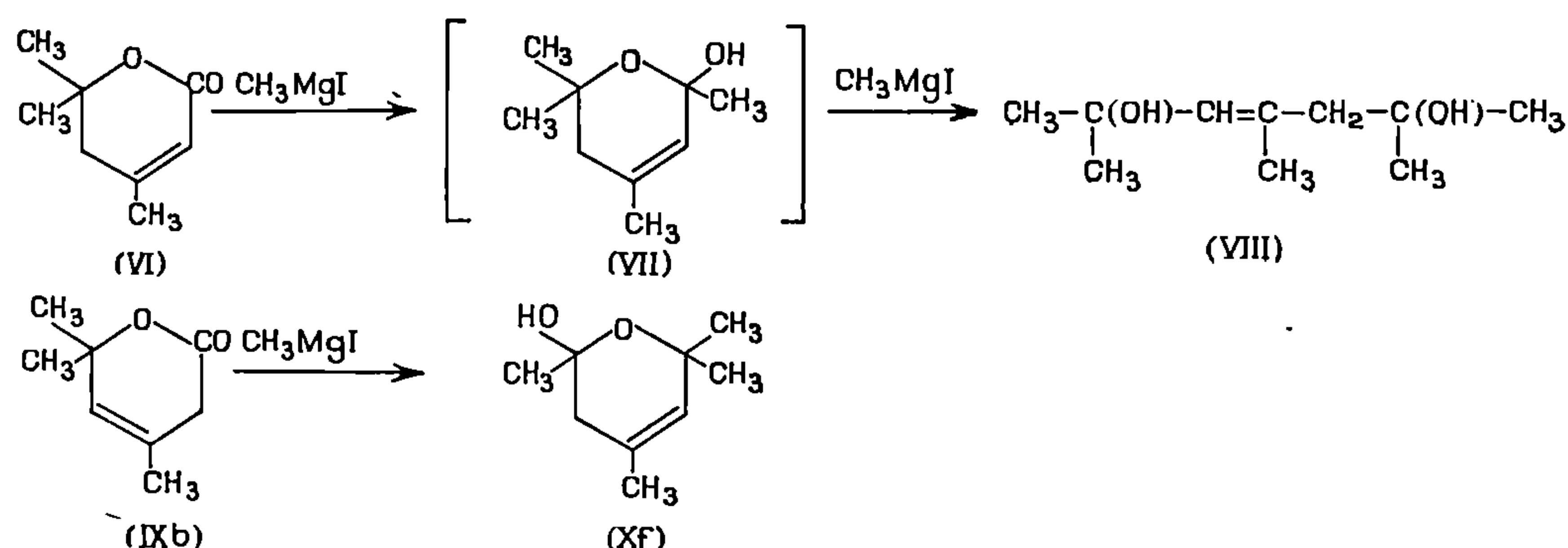
CHIMIQUE ORGANIQUE. — *Étude du mécanisme de l'action des organomagnésiens mixtes sur les pyrones-2 et synthèse en série 2H-pyrannique.* Note (*) de MM. **André Duperrier** et **Jacques Dreux**, transmise par M. Charles Dufraisse.

En engageant l'iodure de méthylmagnésium avec les triméthyl-4.6.6 dihydro-3.6 et 5.6 pyrones-2 on précise la structure de l'un des intermédiaires isolés lors de l'action de l'iodure de méthylmagnésium sur la diméthyl-4.6 pyrone-2. L'emploi des dihydro-3.6 pyrones-2 avec l'iodure de méthylmagnésium et l'hydrure de lithium et d'aluminium permet d'atteindre un seul type de 2 H-pyranne contrairement aux pyrones-2 qui peuvent conduire à un mélange de deux isomères pyranniques.

L'action des organomagnésiens mixtes sur les dialcoyl-4.6 pyrones-2 (I) [(1), (2)] conduit à des 2 H-pyrannes (IV) et (V). Le mécanisme admis pour cette réaction fait intervenir des dihydropyrannols (II) et (III), pour lesquels la position de la double liaison n'a pas été déterminée avec certitude.

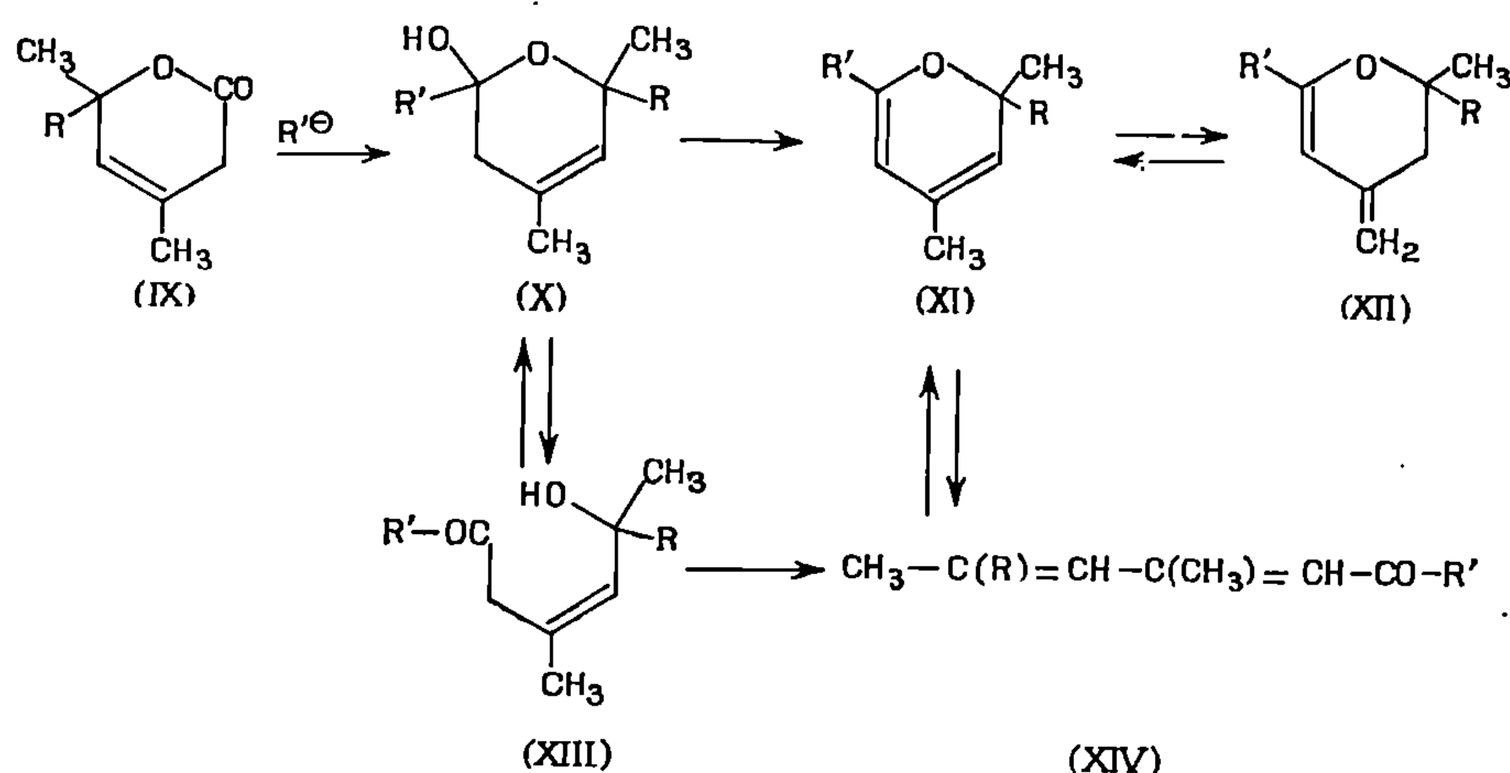


En vue de préciser la structure de ces dihydropyrannols nous avons fait réagir l'iodure de méthylmagnésium sur les dihydropyrones-2 (VI) et (IX *b*) qui doivent donner respectivement les dihydropyrannols (VII) et (X *f*).



La triméthyl-4.6.6 dihydro-5.6 pyrone-2 (VI) traitée par l'iodure de méthylmagnésium conduit au glycol (VIII) (Rdt 88 %), sans qu'il soit possible d'isoler l'hémiacétal (VII) même en utilisant un déficit de réactif de Grignard. Par contre, la triméthyl-4.6.6 dihydro-3.6 pyrone-2 (IX *b*) (4) traitée dans les mêmes conditions en présence d'un excès d'iodure de méthylmagnésium, conduit uniquement à l'hémiacétal (X *f*) identique à celui qu'ont décrit Rouillier et coll. (1), ce qui permet de situer le groupe hydroxyle en 6 (X *f*) et non en 2 (VII).

Si l'action des organomagnésiens mixtes sur les dialcoyl-4.6 pyrones-2 (I) [(1), (2)] conduit à des mélanges de 2 H-pyrannes (IV) et (V), dans le cas des dihydro-3.6 pyrones-2 (IX) on observe la formation d'un seul composé 2 H-pyrannique (XI) qui peut s'isomériser en méthylène-4 dihydro-3.4 2 H-pyranne (XII).



(*a*) R = H; (*b*) R = CH_3; (*c*) R = R' = H; (*d*) R = H, R' = CH_3;
(*e*) R = CH_3, R' = H; (*f*) R = R' = CH_3.

Si l'on compare les deux réactions précédentes, on constate qu'à partir des dihydro-3.6 pyrones-2 (IX) on obtient un 2 H-pyranne (XI) dont les substituants du carbone 2 se trouvaient déjà sur la dihydro-3.6 pyrone-2 (IX). Par contre, dans le cas de l'action des organomagnésiens mixtes sur les pyrones-2 (I), les substituants en 2 sont apportés partiellement (IV) ou totalement (V) par le réactif.

Nous avons ainsi engagé avec les dihydro-3.6 pyrones-2 (IX *a*) et (IX *b*) l'hydrure de lithium et d'aluminium et l'iodure de méthylmagnésium (tableau I). Dans tous les cas, pour éviter une déshydratation des produits, les hydrolyses sont effectuées en milieu neutre.

Les produits obtenus (X) et (XIII *d*) sont déshydratés par distillation en présence d'acide oxalique (tableau II).

On peut remarquer que le 2 H-pyranne (XI *e*) est le premier composé de cette série isolée sans substituant en 6. D'autre part, dans le cas de

TABLEAU I.

Pyrones-2.	Réactifs.	Rdt %. Dihydropyrannols.	Cétols.
(IX *a*).......	$LiAlH_4$ (T. H. F.) ([3])	(X *c*) 38	–
(IX *a*).......	CH_3MgI (éther)	–	(XIII *d*) 54
(IX *b*).......	LiAlH (T. H. F.)	(X *e*) 44	–
(IX *b*).......	CH_3MgI (éther)	(X *f*) 45	–

TABLEAU II.

Déshydratation des dihydropyrannols (X) *et du cétol* (XIII *d*).

	Composition (%) du mélange réactionnel (C. P. V.)		
	Méthylène-4 dihydro-3.4 2H-pyrannes.	2 H-Pyrannes.	Diénones (al).
(X *c*)............	(XII *c*) 10	–	(XIV *c*) 90
(XIII *d*).........	–	–	(XIV *d*) 100
(X *e*)............	(XII *e*) 50	(XI *e*) 50	–
(X *f*)............	(XII *f*) 50	(XI *f*) 50	–

l'action de l'hydrure de lithium et d'aluminium, on isole à côté du méthylène-4 dihydro-3.4 2 H-pyranne (XII *c*), l'aldéhyde diénique (XIV *c*). Cet exemple est l'un des rares cas où la présence simultanée de ces deux isomères a pu être mise en évidence dans les produits de la réaction, nous poursuivons cette étude par l'examen des facteurs intervenant dans la tautomérie anneau-chaîne (XI ⇌ XIV).

(*) Séance du 16 juin 1969.

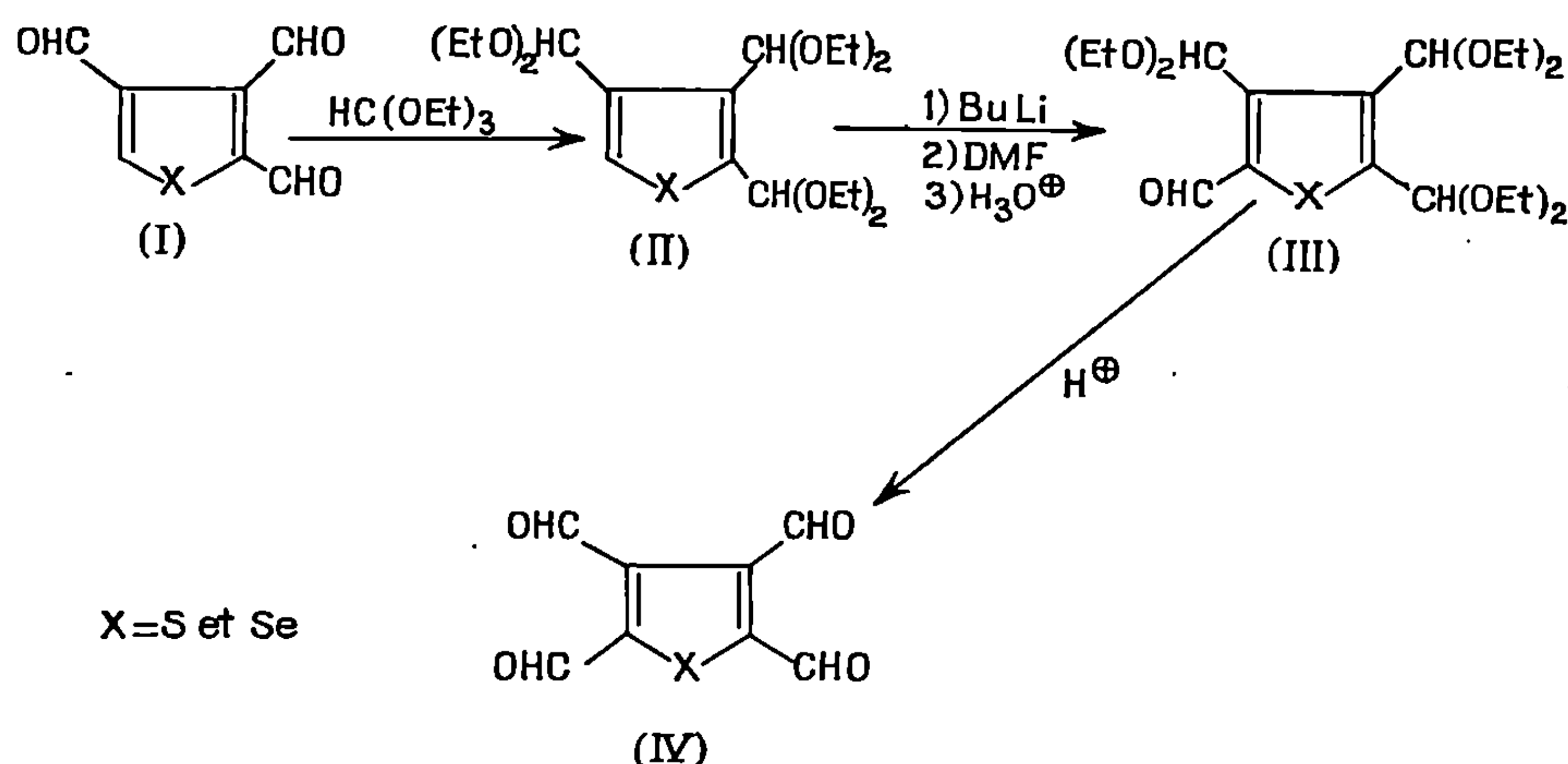
([1]) P. Rouillier, D. Gagnaire et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 689.
([2]) J. P. Schirmann et J. Dreux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3896.
([3]) G. E. Arth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2413.
([4]) F. G. Young, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1346.

(*Département de Chimie organique,
Laboratoire de Synthèse organique,
E.S.C.I.L., Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze - Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse des tétraformyl-thiophène et sélénophène.* Note (*) de MM. **Jean Morel, Claude Paulmier** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons préparé les tétraformyl-thiophène et sélénophène par action du butyllithium, puis du diméthylformamide sur les tri-(diéthoxyméthyl)-2.3.4 thiophène et sélénophène.

Nous avons synthétisé les tétraformylthiophène et sélénophène qui étaient inconnus. Il faut noter que S. Trofimenko [1] avait tenté sans succès de préparer le tétraformyl-thiophène par réduction du tétracyano-thiophène; remarquons par ailleurs que C. Plantard et l'un de nous ont synthétisé le diformyl-2.5 bis-(diéthoxyméthyl)-3.4 furanne et la tétraoxime du tétraformyl-furanne [2]. Nous avons pu préparer les tétraformyl-thiophène et sélénophène en utilisant les réactions suivantes :



les tri-(diéthoxyméthyl)-2.3.4 thiophène et sélénophène (II) sont obtenus par chauffage prolongé des trialdéhydes (I) [3] avec l'orthoformiate d'éthyle en solution dans l'éthanol et en présence de traces d'acide chlorhydrique. Les composés (II) sont soumis à l'action prolongée sous argon du butyllithium puis du diméthylformamide et, enfin, le mélange réactionnel est hydrolysé et l'on accède de cette façon, avec de bons rendements, aux formyl-2 tri-(diéthoxyméthyl)-3.4.5 thiophène (III); ces derniers sont hydrolysés en milieu acide et l'on obtient les tétraformyl-thiophène et sélénophène (IV).

La tétraoxime du tétraformyl-thiophène a été isolée; elle se décompose vers 250°C.

Analyse : $C_8H_8N_4O_4S$, calculé %, C 37,5; H 3,14; N 21,86; trouvé %, C 36,7; H 3,2; N 21,8.

ANALYSES ET CARACTÉRISTIQUES PHYSIQUES :

TABLEAU I.

Série du thiophène.

	F ou É (°C).	Analyse. Calc. %.	Analyse. Tr. %.	Spectre R. M. N. (10^{-6}).	Fréquences infrarouges —C(=O)H (cm^{-1}).
(II).....	$É_{0,5}$ 158	$C_{19}H_{34}O_6S$			
		C 58,43	58,7		
		H 8,77	8,4		
(III).....	F 32; $É_{0,8}$ 169	$C_{20}H_{34}O_7S$		1 triplet δH = 1,1	1670
		C 57,39	57,7	» = 1,2	
		H 8,19	8,3	» = 1,3	
				1 massif δH = 3,6	
				1 triplet δH = 5,6	
				» = 5,8	
				» = 6	
				1 singulet δH = 10,4	
(IV)....	F 92	$C_8H_4O_4S$		2 singulets δH = 10,4	1675
		C 48,98	48,6	» = 10,5	1690
		H 2,05	2,4		

TABLEAU II.

Série du sélénophène.

	F ou É (°C).	Analyse. Calc. %.	Analyse. Tr. %.	Spectre R. M. N. (10^{-6}).	Fréquences infrarouges —C(=O)H (cm^{-1}).
(II).....	$É_1$ 140	$C_{19}H_{34}O_6Se$			
		C 52,17	52,3		
		H 7,83	7,8		
(III).....	F 41; $É_1$ 182	$C_{20}H_{34}O_7Se$		1 triplet δH = 1,1	1650
		C 51,61	51,7	» = 1,25	
		H 7,36	7,5	» = 1,35	
				1 massif δH = 3,7	
				1 triplet δH = 5,6	
				» = 5,8	
				» = 6	
				1 singulet δH = 10	
(IV).....	F 113	$C_8H_4O_4Se$		2 singulets δH = 10,1	1655
		C 39,53	39,6	» δH = 10,3	1667
		H 1,65	1,9		1687

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) S. TROFIMENKO, *J. Org. Chem.*, 19, n° 10, 1964, p. 3046.

(2) C. PLANTARD, *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Rouen, 1968.

(3) J. MOREL, C. PAULMIER et P. PASTOUR, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1842.

(*Laboratoire de Chimie organique, de la Faculté des Sciences, 76-Rouen-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens sur les α-époxycétones.*
Note (*) de MM. **André Cadoux**, **Jean-Louis Pierre** et **Paul Arnaud**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction de l'iodure de méthylmagnésium avec diverses α-époxycétones a été étudiée. Outre l'époxyalcool, on obtient des produits, soit de scission, soit de réarrangement dont la formation est brièvement interprétée.

Peu de travaux ont été effectués concernant l'action des organomagnésiens sur les α-époxycétones, et uniquement dans le cas de termes substitués par des groupes aryles, réagissant avec des organomagnésiens aryles également ([1]). Le groupe carbonyle est attaqué le premier avec production de l'alcool tertiaire attendu ainsi que de produits de coupure, entre le cycle oxiranique et le groupement carbonyle. Un comportement analogue a été mis en évidence par Cantacuzène à propos d'époxynitriles ([2]).

Des réactions particulières ont été observées dans le cas d'époxycétones très encombrées [([3]), ([4])].

Nous avons étudié le comportement vis-à-vis de l'iodure de méthylmagnésium des époxycétones non arylées suivantes : époxy-3.4 butane (1), méthyl-3 époxy-3.4 butanone (2), époxy-3.4 pentanone-2 (3), méthyl-3 époxy-3.4 pentanone-2 (4), méthyl-4 époxy-3.4 pentanone-2 (5), oxyde d'isophorone (6).

Dans tous les cas, la réaction a été effectuée dans l'éther, avec un excès (2 : 1) de réactif organométallique. Chaque réaction a été faite à deux températures différentes : — 15 et + 35°.

Les résultats sont inchangés si l'on remplace CH_3MgI par CH_3MgBr, et ils sont indépendants de l'ordre d'introduction des réactifs.

Ces résultats sont groupés dans le tableau.

TABLEAU.

Époxycétone		1.			2.			3.	
Température (°C)		—15	+35		—15	+35		—15	+35
Rdt (%)		60	50		90	85		70	50
Proportion relative des produits obtenus (%)	7	30	20	10	89	55	12	100	100
	8	20	20	11	11	45			
	9	50	60						
Époxycétone		4.			5.			6.	
Température (°C)		—15	+35		—15	+35		—15	+35
Rdt (%)		85	60		90	60		95	80
Proportion relative des produits obtenus (%)	13	100	100	14	85	38	18	70	10
				15	7	28	19	5	10
				16	7	28	20	2	20
				17	0	6	21	23	60

La réaction de l'époxy-3.4 butanone (1) avec le diméthylmagnésium (obtenu par précipitation de MgX_2 dans une solution de Grignard par le dioxane) a également été étudiée; la formation de 7 est très nettement

7 8 9 10

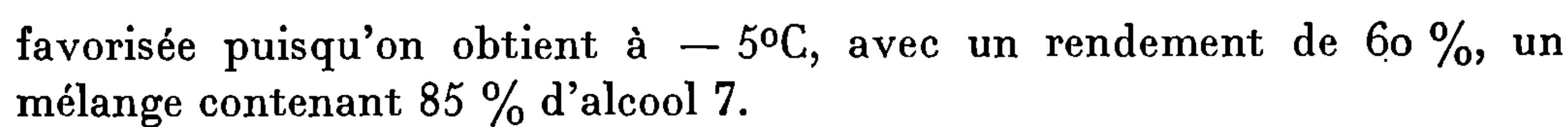
11 12 13 14

$CH_3-CO-CH_3$ (15)

$Me_2>CH-CHO$ (16)

$Me_2>C=CH-CO-CH_3$ (17)

18 19 20 21



favorisée puisqu'on obtient à — 5°C, avec un rendement de 60 %, un mélange contenant 85 % d'alcool 7.

Le schéma suivant résume les différentes réactions observées :

isomérisation (MgX_2) (cas de 1)

Me MgX (tous les cas)

clivage (cas de 5) +O

"réduction" (cas de 5 et 6)

"réduction" (MgX_2) (cas de 1 et 2)

Me MgX (cas de 1 et 2)

diènes (cas de 6)

La présence d'alcools éthyléniques (9 et 11) et de cétones éthyléniques (17 et 21) dans les produits de réaction correspond à un schéma global de réduction de l'époxyde. Nous avons mis en évidence que cette transformation était imputable à l'halogénure de magnésium présent dans la solution de Grignard. En effet, le traitement des époxy-cétones par $MgBr_2$ (soit commercial, soit préparé spécialement et soigneusement purifié du magnésium pouvant rester présent) fournit les cétones éthyléniques correspondantes avec des rendements notables (pouvant atteindre 60 % dans le cas de 6). Par contre, l'action de Me_2Mg ou MeLi ne livre que des traces de composés éthyléniques, dont la formation peut, du reste, être attribuée à de petites quantités de $MgBr_2$ ou de LiI susceptibles d'être présentes.

Divers essais complémentaires ont été effectués à propos de ce résultat mais ils ne permettent pas de l'expliquer :

— Agissant sur l'époxyde du cyclohexène, $MgBr_2$ provoque la réaction d'isomérisation attendue, mais il ne se forme pas de cyclohexène.

— L'hypothèse du passage par une bromhydrine doit être écartée, car nous avons constaté que $MgBr_2$ laisse inchangées les bromhydrines correspondant aux structures ci-dessus, que nous avions préparées indépendamment.

Fuson et coll. (3) ont signalé une réaction de ce type à propos de cétones très encombrées, et ont suggéré une interprétation.

Nos résultats semblent indiquer qu'un tel type de comportement peut s'observer également dans des structures où le facteur stérique ne peut être invoqué.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) (*a*) E. P. LOHLER, N. K. RICHTMAYER et W. R. HESTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 1951, p. 205; (*b*) C. L. BICKEL, *Ibid.*, 59, 1937, p. 325; (*c*) F. DILGEN et D. J. HENESSY, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1233; (*d*) J.-L. PIERRE, *Ann. Chim.*, 1, 1966, p. 159 et réf. cit.

(2) (*a*) J. CANTACUZÈNE, D. RICARD et M. THEZE, *Tetrah. Letters*, 1967, p. 1365; (*b*) J. CANTACUZÈNE et A. KERAMAT, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 618; (*c*) J. CANTACUZÈNE et A. KERAMAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4540.

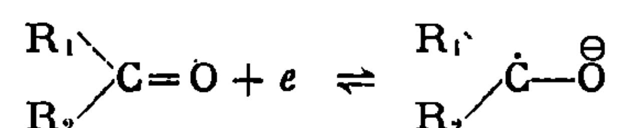
(3) R. C. FUSON, D. J. BYERS, C. A. SPERATI, R. E. FOSTER et P. WARFIELD, *J. Org. Chem.*, 10, 1945, p. 69.

(4) P. KARRER, E. JUCKER et K. STEINLIN, *Helv. Chim. Acta*, 29, 1946, p. 233.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences
de Grenoble,
Domaine Universitaire,
38 - *Saint-Martin-d'Hères, Isère.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de la réduction polarographique des cétones aromatiques dans les solvants organiques aprotiques.* Note (*) de MM. **Jacques Simonet** et **Maurice Morenas**, présentée par M. Georges Champetier.

Il a été montré [(1), (2), (4)] que la réduction en milieu non acide des cétones aromatiques s'effectue par fixation directe de l'électron sur la molécule pour conduire à un radical anion.



L'influence de la stabilité de ce radical anion est importante et sa viabilité, dans la mesure où sera envisagée pour cette particule une seconde réduction, peut amener une modification assez sensible des courbes intensité-potentiel.

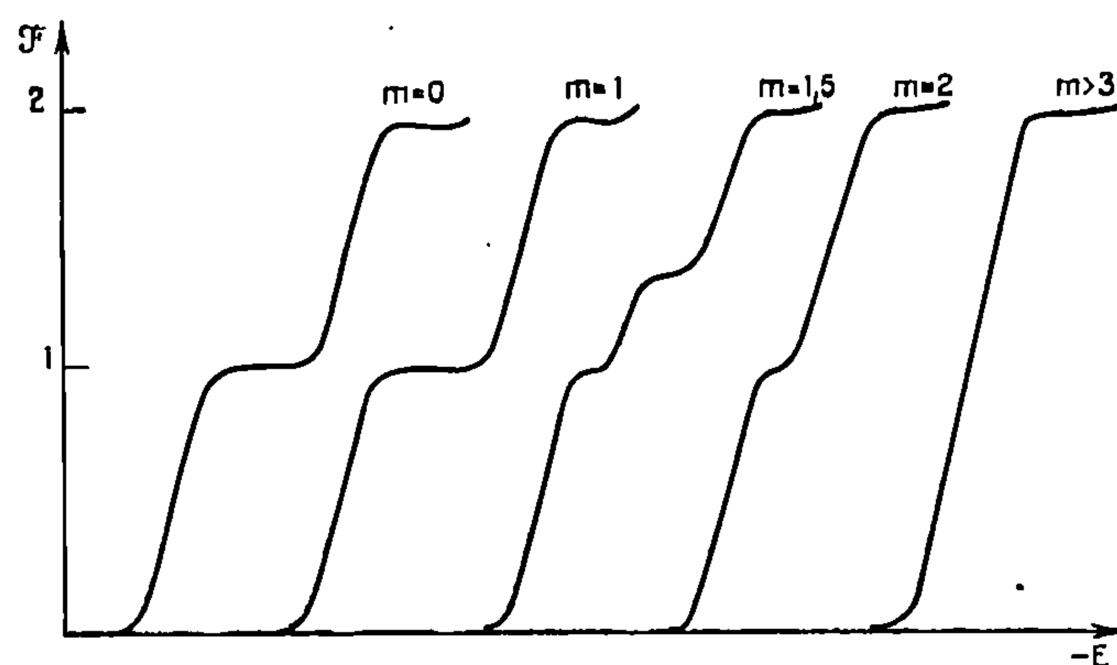


Fig. 1. — Évolution schématique des courbes intensité-potentiel pour l'acétophénone dans le DMF (Et_4NBr — 0,1 M), en fonction de la concentration en donneur de protons.

C'est, en particulier, le cas des milieux non aqueux aprotiques où l'influence de l'eau ou de particules acides toujours présentes dans le solvant quelles que soient les précautions prises lors de sa purification, peut être assez sensible et provoquer parallèlement à la réaction de dimérisation, la protonation du radical anion en radical neutre.

Tout récemment, Nekresa et Korsum (3) ont donné la preuve de la stabilité relative du radical anion issu de composés carbonylés α aromatiques en milieu aqueux basique en soulignant toutefois la formation d'un complexe avec transfert de charge entre ce radical et la molécule non réduite.

Afin de connaître le rôle exact de la réaction de protonation et son influence sur la morphologie des courbes de polarisation en milieu diméthylformamide, nous avons été amenés, pour un certain nombre de cétones éthyléniques aromatiques et de cétones α aromatiques (ces dernières

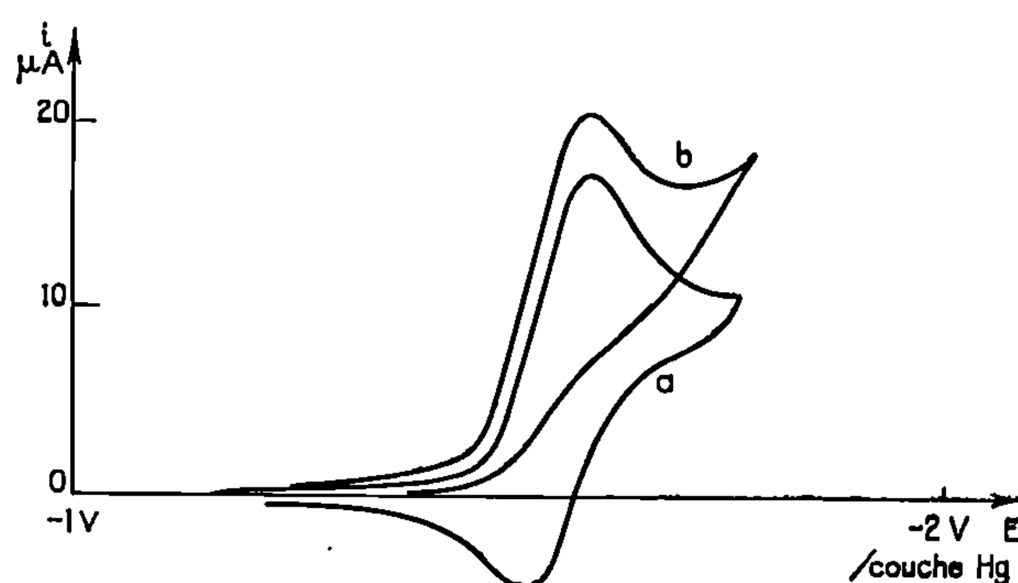


Fig. 2. — Acétophénone. C = 10^{-3} M. Voltamétrie cyclique sur microcouche de mercure (A = 10 mm² environ); vitesse de balayage, $v = 0{,}25$ V.s^{-1}.
(a) $m = 0$; (b) $m = 2$.

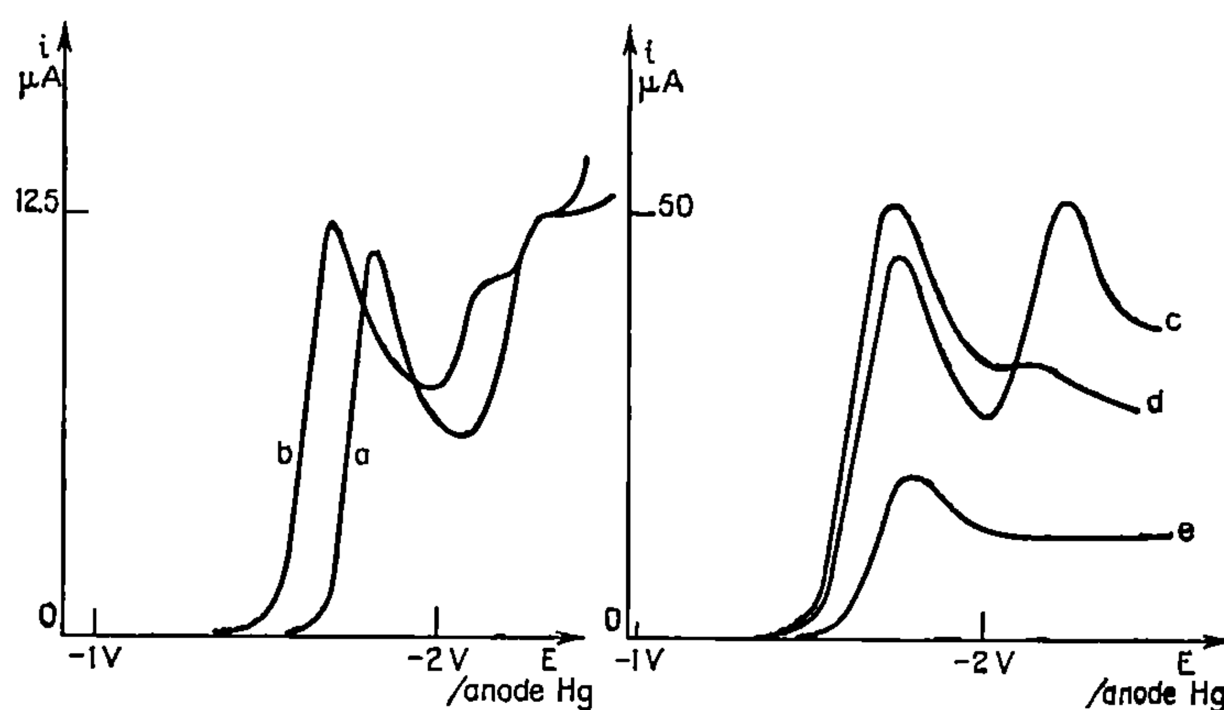


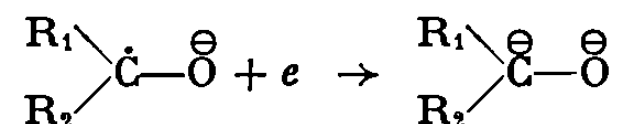
Fig. 3. — Acétophénone. C = 10^{-3} M. Voltamétrie sur goutte de mercure :

(a) $m = 0$, $v = 1$ V.s^{-1};
(b) $m = 7$, $v = 1$ V.s^{-1};
(c) $m = 0$, $v = 40$ V.s^{-1};
(d) $m = 7$, $v = 40$ V.s^{-1};
(e) $m = 7$, $v = 4$ V.s^{-1}.

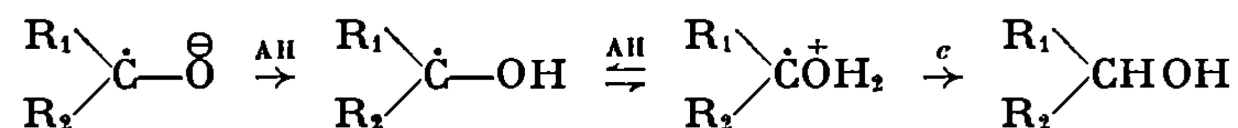
faisant l'objet de la présente publication) à reprendre l'étude polarographique en absence ou en présence d'un acide faible dans ce milieu. Le phénol est utilisé ici comme donneur de protons. Nous appellerons m le rapport des concentrations molaires du phénol à celle du dépolarisant.

Ainsi en polarographie (*fig.* 1) dans le cas de l'acétophénone par exemple [5], le rôle du phénol n'apparaît que pour $m > 1$. Deux stades monoélectroniques sont observés pour $m = 0$ et paraissent donc traduire la réduction

en radical anion puis en dianion, la stabilité de ce dernier paraissant cependant aléatoire dans le milieu du fait de sa très forte basicité.



Pour $1 < m < 2$, il apparaît une vague intermédiaire dont l'intensité limite est sensiblement proportionnelle au facteur $m - 1$. Nous émettrons l'hypothèse que cette vague correspond à la réduction du radical neutre avec protonation préalable.



Pour préciser les mécanismes proposés, une étude voltamétrique a été réalisée sur électrode stationnaire.

a. Sur microcouche de mercure, un balayage triangulaire au niveau du premier stade est réalisé pour $m = 0$ et $m = 2$. Dans le premier cas, le mécanisme électrochimique global est assez parfaitement réversible. En présence de protons volontairement ajoutés dans la solution, il devient totalement irréversible (*fig.* 2). Ce caractère d'irréversibilité peut devenir moins net quand croît la vitesse de balayage v.

b. Sur microélectrode de mercure, deux stades sont enregistrés pour $m = 0$ quelle que soit v. L'apparition d'un stade intermédiaire est également observée comme en polarographie classique pour $m > 1$. Ce stade devient prépondérant pour $m > 3$ mais disparaît totalement lorsque la vitesse v augmente (*fig.* 3). Dans ces conditions, le phénomène électrochimique devient monoélectronique. Le radical neutre $R_1R_2\dot{C}OH$ dont la formation, en milieu suffisamment protique apparaît comme rapide, n'est donc point électroréductible sans réaction chimique antécédente au second transfert. (La réaction chimique peut être soit une protonation, soit l'établissement d'une liaison hydrogène.)

Ainsi ce travail permet de conclure sur la nature des deux stades observés ($m = 0$) qui traduisent donc bien la réduction en radical anion puis en dianion, le phénomène n'étant apparemment pas perturbé par les protons apportés par l'eau présente dans le solvant organique.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) E. Laviron et J. C. Lucy, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, p. 2202.
(2) W. Kemula, Z. R. Grabowski, M. K. Kalinowski, *Naturwiss*, 47, 1960, p. 514.
(3) L. N. Nekresa et A. D. Korsum, *Soviet Electrochemistry*, 4, 1968, p. 434, p. 477, et p. 899.
(4) S. Wawzonek et A. Gundersen, *J. Electr. Soc.*, 107, 1960, p. 537.
(5) J. Simonet, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1965.

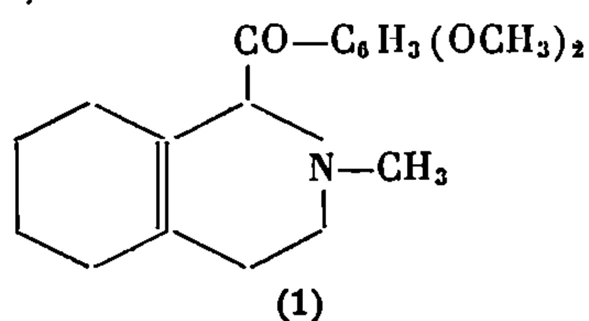
(*Laboratoire de Chimie organique* V,
Faculté des Sciences,
71, *boulevard Côte-Blatin*,
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition d'aroyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines et de sels d'ammonium quaternaires d'aroyl-1 dihydro-3.4 isoquinoléines en aryl-2 tétrahydro-1.2.3.4, 1H benzazépines-3.* Note (*) de

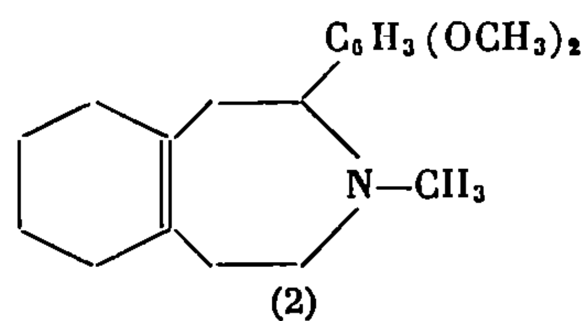
Mlle Cécile Reby, MM. Joseph Likforman et Jean Gardent, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les aroyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines et les sels d'ammonium quaternaires d'aroyl-1 dihydro-isoquinoléines sont réduits par le zinc et l'acide propionique en aryl-2 tétrahydro-2.3.4.5, 1 H benzazépines-3. Les aroyl-1 dihydro-isoquinoléines sont réduites sans transposition en benzyl-tétrahydro-isoquinoléines. Dans un certain nombre de cas l'étude des spectres de R. M. N. permet de distinguer facilement les produits transposés de ceux qui ne le sont pas.

Il y a quelques années Grewe ([1]) indiquait incidemment que la vératroyl-1 méthyl-2 octahydro-isoquinoléine (1) traitée par le zinc et l'acide acétique conduisait à un produit dont la formule brute était celle de la vératryl-1 méthyl-2 octahydro-isoquinoléine, mais différent d'un échantillon authentique de cette substance. En se fondant sur cette différence et sur le fait que des transpositions d'aminocétones sont fréquentes lors des réductions selon Clemmensen, Grewe proposait d'attribuer à la substance obtenue la formule d'une diméthoxy-phényl-2 octahydro-benzazépine (2).



(1)



(2)

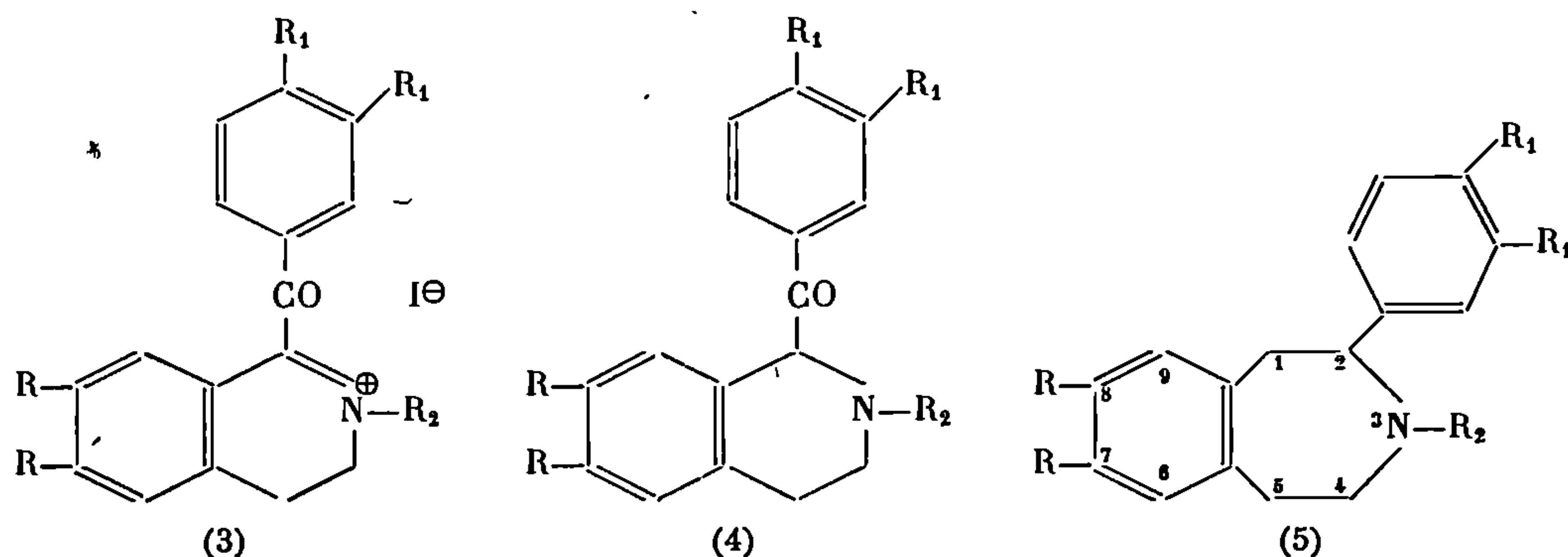
Nous nous sommes proposé d'examiner si cette réaction est généralisable, notamment dans la série tétrahydro-isoquinoléique, d'apporter des arguments plus certains en faveur de la structure avancée et de trouver un test simple pour vérifier que la transposition s'est produite dans chaque cas particulier sans avoir à préparer un échantillon isoquinoléique de référence.

Travaillant en série tétrahydro-isoquinoléique il y avait d'abord une difficulté à préparer les aroyl-1 tétrahydro-isoquinoléines (4).

Dans un cas favorable l'une d'entre elles a pu être atteinte par réduction catalytique ménagée de l'iodure de diméthoxy-3'.4' benzoyl-1 éthyl-2 dihydro-3.4 isoquinoléinium (3*c*).

A partir de cet exemple nous avons pu montrer que la réaction zinc/acide acétique conduisait aux mêmes produits que l'on parte de l'aroyl-1 tétrahydro-isoquinoléine (4*c*) ou du sel d'ammonium quaternaire

d'aroyl-1 dihydro-isoquinoléine (3 *c*). Les expériences ont dès lors été menées à partir de sels d'ammonium quaternaires d'aroyl-1 dihydro-isoquinoléines (3) beaucoup plus commodes d'accès. Nous nous sommes également rendu compte que pour simplifier la réaction et améliorer les rendements il y avait intérêt à élever la température et les réductions ont été finalement conduites par le zinc et l'acide propionique.



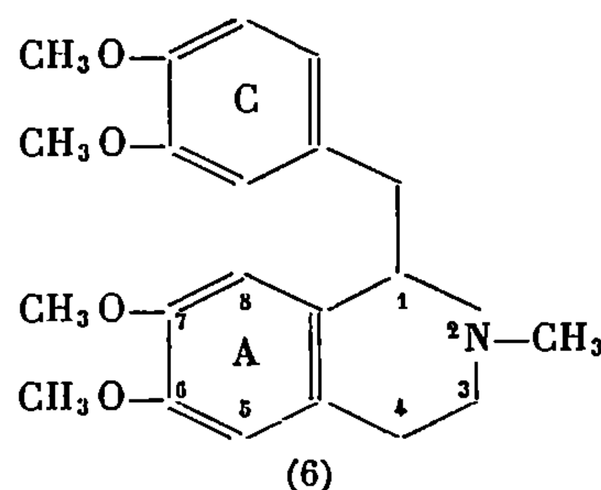
(3 *a*), (5 *a*)	$R = R_1 = H$,	$R_2 = CH_3$;	
(3 *b*), (5 *b*)	$R = R_1 = CH_3O$,	$R_2 = CH_3$;	
(3 *c*), (4 *c*), (5 *c*)	$R = R_1 = CH_3O$,	$R_2 = C_2H_5$;	
(3 *d*), (5 *d*)	$R = CH_3O$,	$R_1 = H$,	$R_2 = CH_3$.

La preuve absolue de la transposition a été apportée dans le cas de l'iodure de benzoyl-1 méthyl-2 dihydro-3.4 isoquinoléinium (3 *a*). La phényl-2 méthyl-3 tétrahydro-2.3.4.5, 1H benzazépine-3 obtenue a été identifiée par comparaison avec un échantillon authentique préparé par action du sodium et de l'ammoniac liquide sur la méthoxy-1 phényl-2 méthyl-3 tétrahydro-2.3.4.5, 1H benzazépine-3 ([2]).

A partir des iodométhylate (3 *b*) et iodoéthylate (3 *c*) de dihydropapavéraldine l'action du zinc et de l'acide propionique a permis d'obtenir des isomères des méthyl-2 et éthyl-2 tétrahydropapavérines qui par analogie doivent être considérés comme des aryl tétrahydro-benzazépines (5 *b*), (5 *c*). La réaction se déroule de façon simple pour le dérivé méthylé (3 *b*) et la tétrahydrobenzazépine (5 *b*) peut être cristallisée à l'état de chlorhydrate (Rdt 72 %). Il se forme davantage de produits accessoires dans le cas du dérivé éthylé (3 *c*) et la tétrahydrobenzazépine base (5 *c*) doit être isolée par chromatographie sur silice (Rdt 30 %). Il faut enfin noter que la dihydropapavéraldine traitée par le zinc et l'acide propionique se réduit sans transposition et conduit à la tétrahydropapavérine.

La comparaison des spectres de R. M. N. des méthyl-2 et éthyl-2 tétrahydropapavérines et celui des tétrahydro-benzazépines correspondantes nous a permis de trouver un test simple pour savoir d'emblée si un produit de réduction est transposé ou non dans le cas où l'isoquinoléine de départ est substituée en 6 et 7 par des groupes méthoxy.

Il a été montré en effet ([3]), et nous l'avons vérifié dans le cas de la méthyl-2 et de l'éthyl-2 tétrahydropapavérine, que la présence d'un groupe alcoyle sur l'azote d'une benzyl-1 tétrahydro-isoquinoléine entrainait une répulsion stérique suffisante pour que le noyau C se rapproche du noyau A (6).



(6)

La proximité du noyau C induit un déblindage du proton en 8 ($\delta = 6{,}08$) et du méthoxy en 7 ($\delta = 3{,}55$). Une telle action n'est plus possible dans la série des aryl-2 tétrahydro-benzazépines (5) et on retrouve le proton en 9 ($\delta = 6{,}70$) et le méthoxy en 8 ($\delta = 3{,}85$) dans leur positions normales. C'est sur ce seul critère que nous affirmons que l'iodure de benzoyl-1 méthyl-2 diméthoxy-6.7 dihydro-isoquinoléine (3 *d*) se transpose sous l'action du zinc et de l'acide propionique en phényl-2 méthyl-3 diméthoxy-7.8 tétrahydro-benzazépine (5 *d*) (H_9 $\delta = 6{,}6$, CH_3O_8 $\delta = 3{,}70$). Les analyses (C.H.N.) sont en accord avec les formules avancées.

(*) Séance du 16 juin 1969.

([1]) R. Grewe et G. Winter, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 1092.
([2]) J. Likforman et J. Gardent, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2340.
([3]) G. Fraenkel, M. P. Cava et D. R. Dalton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 329.

(Laboratoire de Chimie organique,
Pharmacie Centrale des Hôpitaux de Paris,
47, quai de la Tournelle, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Effets de solvants sur la stéréochimie de la réaction d'aldéhydes aromatiques avec l'anion du diéthylphosphonate de cyanométhyle.* Note (*) de Mme JACQUELINE SEYDEN-PENNE et M. GÉRARD LEFEBVRE, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le bilan stéréochimique de la réaction n'est pas le même dans le benzène, le tétrahydrofuranne (T. H. F.) et le diméthoxyéthane (D. M. E.) d'une part, et l'hexaméthylphosphotriamide (H. M. P. T.) d'autre part. La nature de l'effet de solvant diffère selon le mode opératoire.

La réaction de Horner-Emmons est une voie d'accès commode aux nitriles α, β-éthyléniques. Les données de la bibliographie [1] indiquent la formation préférentielle du dérivé *trans* lors de l'action d'aldéhydes ou de cétones sur l'anion du diéthylphosphonate de cyanométhyle 1 quel que soit le milieu réactionnel.

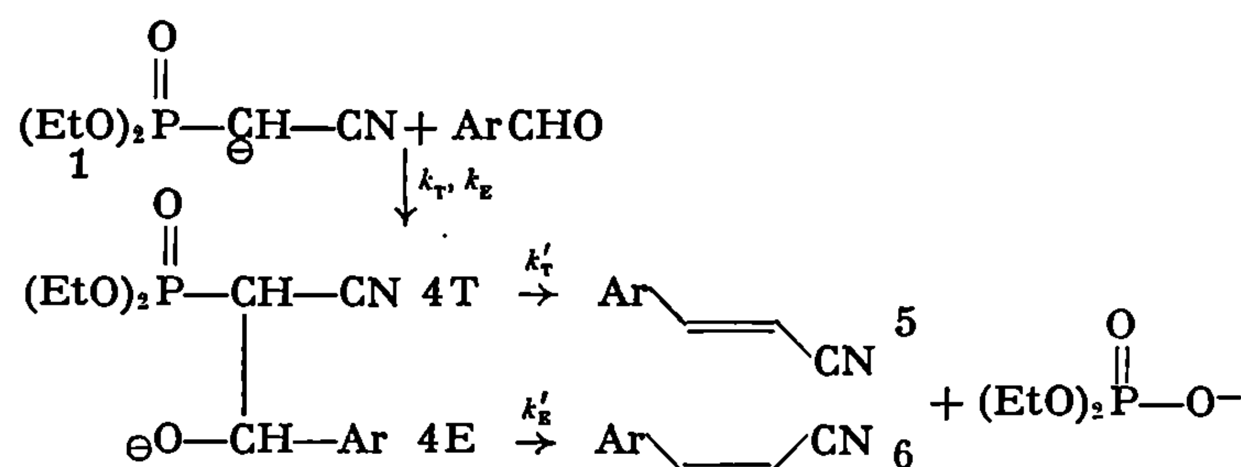
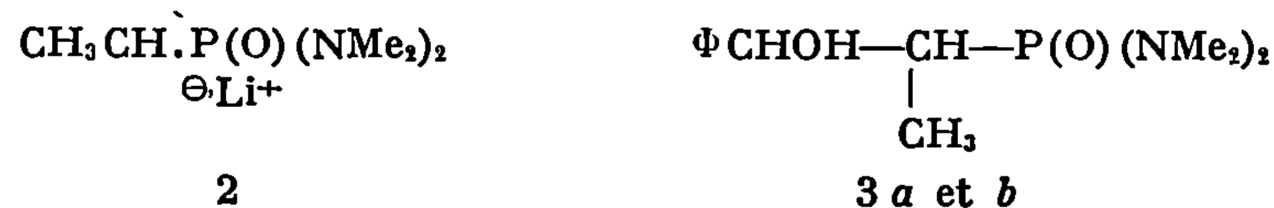


Schéma A.

Jones et Maisey [2] qui, d'autre part, ont constaté une stéréosélectivité différente en faisant réagir diverses cétones aromatiques substituées ou non en ortho avec l'anion 1, n'ont pas non plus observé de modification du bilan stéréochimique de la réaction en passant du diméthoxyéthane (D. M. E.) au diméthylformamide. Cependant, Corey et Kwiatkowski [3], en étudiant la réaction du benzaldéhyde et du dérivé métallique 2, ont obtenu les hydroxyphosphonamides 3 *a* et *b* en proportions différentes dans le toluène ou le toluène-T. H. F., et ont montré que chaque isomère conduisait sélectivement à un éthylénique *cis* ou *trans*, à des vitesses différentes toutefois.



Nous avons mis en évidence l'influence du solvant [4] et celle des substituants [5] sur le bilan stéréochimique de la réaction de Darzens. Le premier stade de celle-ci est l'attaque nucléophile d'un anion mésomère sur un carbonyle, le second une *anti*-élimination intramoléculaire de X^- à partir

de l'alcoolate intermédiaire, l'halohydrine *érythro* conduisant à l'époxyde *trans*, l'halohydrine *thréo* à l'époxyde *cis*.

La réaction de Horner-Emmons présente une analogie avec la réaction de Darzens : elle consiste, en effet, en une attaque nucléophile d'un anion mésomère 1 sur un carbonyle, suivie d'une *syn*-élimination de l'anion $(RO)_2P(O)\ O^-$, l'anion intermédiaire 4 de configuration *érythro* conduisant à un dérivé éthylénique *cis*, celui de configuration *thréo* à l'éthylénique *trans* (*voir* schéma A).

On peut donc s'attendre à observer, pour la réaction indiquée dans le schéma A un effet de solvant; nous avons effectué celle-ci dans quatre milieux différents [benzène, tétrahydrofuranne (T. H. F.), D. M. E. et hexaméthylphosphotriamide (H. M. P. T.)] et avons comparé les bilans stéréochimiques obtenus par la méthode habituellement préconisée (méthode A) et par une autre technique (méthode B). Les résultats sont consignés dans les tableaux I et II.

TABLEAU I.

Proportions relatives de nitriles 6/5
obtenus par la méthode A.

Ar.	Temps de réaction.	D. M. E. / Benzène / T. H. F.	H. M. P. T.
Φ	3 mn	–	14/86
	6	14/86	10/90
	40	14/86	6/94
p-MeO Φ	2 mn	–	14/86
	20	14/86	10/90
	1 h	14/86	8/92
o-MeO Φ	6 mn	–	20/80
	15	25/75	9/91
	45	25/75	6/94

TABLEAU II.

Proportions relatives de nitriles 6/5
obtenus par la méthode B.

Ar	Φ.	*p*-MeO Φ.	*p*-Cl Φ.	*p*-Me_2N Φ.	*o*-MeO Φ.	*o*-Cl Φ. / *o*-Br Φ.	*o*-Me Φ.
D. M. E. / Benzène / T. H. F.	14/86	14/86	18/82	14/86	25/75	33/67	21/79
H. M. P. T.	17/83	15/85	20/80	25/75	47/53	65/35	27/73

CONDITION DE RÉACTION.

Méthode A : addition de l'aldéhyde (0,012 mole) à la solution de réactif basique (0,0125 mole de HNa 0,0125 mole de diéthylphosphonate de cyanométhyle).

Méthode B : addition des mêmes quantités de réactif basique à un excès d'aldéhyde (0,02 à 0,2 mole).

Le mélange réactionnel est traité par de l'eau extrait à l'éther et analysé par chromatographie en phase vapeur (chromatographe « Girdel » 75; colonne EGSSX de 2 m; température de l'injecteur, 190°; température de la colonne, 180°; gaz vecteur, azote). L'étalonnage est vérifié par R. M. N.

Discussion des résultats. — Dans le benzène, le T. H. F. et le D. M. E., le bilan stéréochimique est le même, quelles que soient les conditions opératoires. La mise en évidence d'un effet de solvant est générale quand on passe de ces milieux au H. M. P. T. Par la méthode habituelle (méthode A), on obtient dans tous les cas un mélange où prédomine le nitrile *trans* 3 qui est, ainsi que nous l'avons vérifié, un mélange thermodynamique; étant données la nature du solvant et la basicité du milieu, l'équilibration se fait très rapidement. Par la méthode B, c'est l'effet sur le produit cinétique de la réaction que nous observons. Bien que faible mais néanmoins significatif pour $Ar = C_6H_5$, p-$MeOC_6H_4$ et p-ClC_6H_4, il est important avec les autres dérivés.

Si le mécanisme de cette réaction se rapproche de celui de la réaction étudiée par Corey ([3]), lors de laquelle il n'y a pas d'équilibration des intermédiaires 3 *a* et *b*, l'effet de solvant traduit uniquement une modification du rapport k_T/k_E. Néanmoins la présence de groupements électro-attracteurs sur le carbone porteur du phosphore doit accélérer l'équilibration en milieu basique des intermédiaires 4 T et 4 E, soit directement, soit par réversibilité de la première étape : on sait que le solvant a une influence sur l'équilibre thermodynamique des nitriles ([6]). On peut également penser que le rapport des vitesses k'_T/k'_E est modifié en passant d'un solvant à l'autre. Nous étudions actuellement dans quelle mesure chacun de ces effets influence le bilan stéréochimique global.

(*) Séance du 23 juin 1969.

([1]) A. W. Johnson, *Ylid Chemistry*, Academic Press, 1966, p. 203 et suiv.; M. J.. Gallagher et I. D. Jenkins, *Topics in Stereochemistry*, Eliel et Allinger, éd., 3, 1968, p. 43
([2]) G. Jones et R. F. Maisey, *Chem. Comm.*, 1968, p. 543.
([3]) E. J. Corey et G. T. Kwiatkowski, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6816.
([4]) J. Seyden-Penne, C. Gibert et B. Danree, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 893; J. Seyden-Penne et A. Roux, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1057.
([5]) J. Seyden-Penne et B. Deschamps, Résultats inédits.
([6]) C. D. Richtie et A. L. Pratt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1964, p. 1571.

(*Groupe de Recherche n°* 12,
C. N. R. S.,
2 à 8, *rue Henri-Dunant*,
94-*Thiais*,
Val-de-Marne.)

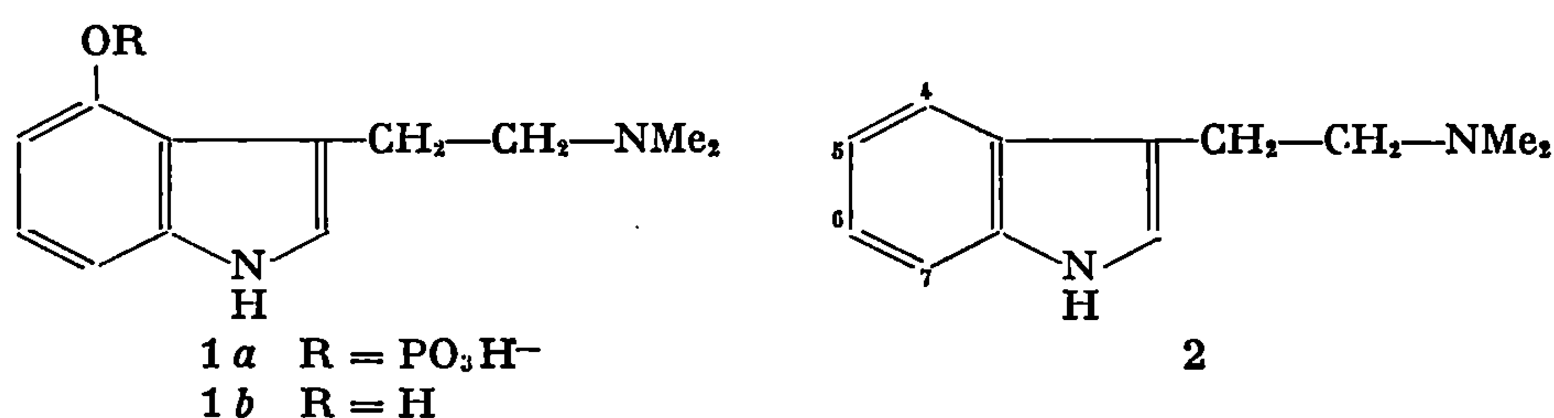
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de la psilocine à partir de diméthyl tryptamine.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **François Ricalens**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Le réactif de Fenton-Cier oxyde la N-diméthyl tryptamine en position -4.

Il a été récemment montré [(1), (2)] que la psilocybine 1 *a* et la psilocine 1 *b* étaient synthétisées à partir de tryptophane ou de tryptamine par diverses souches de psilocybe. L'hydroxy-4 tryptophane n'est pas incorporé mais la N-méthyl et la N-diméthyl tryptamine le sont (3). La psilocine est phosphorylée dans ces conditions. Ces résultats font conclure qu'entre le tryptophane et la psilocine les intermédiaires sont dans l'ordre : tryptamine, N-méthyl tryptamine, N-diméthyl tryptamine, hydroxy-4 diméthyl tryptamine, psilocine, psilocybine.

On sait réaliser, au laboratoire, l'équivalent de toutes ces étapes sauf l'hydroxylation 2 → 1 *b*. L'objet de ce travail est la réalisation de cette transformation. Il se posera ensuite une autre question : l'activité hallucinogène des tryptamines non hydroxylées en -4 ne serait-elle pas due à leur oxydation *in vivo* ?

L'hydroxylation biologique des noyaux aromatiques a récemment reçu un surcroît d'intérêt par la découverte de la « transposition de N. I. H. » (4). Une des questions fondamentales est l'orientation de la réaction vers un sommet particulier du noyau aromatique.



	Hydroxylation en positions 4.	5.	6.	7.	Système employé.	Réf.
Indole	+	+	+	+	F. C.	(5)
	+	+	+	+	U.	
Scatole	+	+	+	+	U.	(9)
Acide indolyl-3 acétique		+		Probable	F. C. modifié	(11)
		+		»	U.	(10)
Tryptophane	Un peu	+	Un peu	+	F. C.	(8)
	»	+	»	+	U.	(10)
Tryptamine	Pas de 5				F. C.	(11)
		+		+	U.	(12)

F. C., réactif de Fenton-Cier (6).
U., réactif de Udenfriend (7).

Il était remarquable de constater que l'hydroxylation qui se fait sur les quatre positions aromatiques du noyau de l'indole semble s'orienter dans les cas du tryptophane et de la tryptamine comme de l'acide indolyl-3 acétique vers les positions 5 et 7.

Il a paru nécessaire d'étudier le comportement de la N, N-diméthyl tryptamine dans des conditions d'hydroxylation aromatique.

On a employé le système hydroxylant de Fenton-Cier ([6]). La N-diméthyl tryptamine en solution aqueuse (0,01 M), tampon phosphate (0,2 M), pH 7,2 contenant de l'acide ascorbique (0,005 M), de l'acide éthylène diamine tétracétique (0,01 M) (sel disodique) et du sulfate ferreux (0,01 M) a été traitée à 20-22° par de l'eau oxygénée (0,02 M). On a d'abord laissé la réaction se poursuivre avant d'extraire à l'acétate d'éthyle. L'extrait concentré est alors examiné en chromatographie sur couche mince. On a employé tout d'abord le système silice, *t*-butanol-acide acétique-eau ([3]). La possibilité de formation de complexe entre les groupes phénol et amine de la psilocine et les ions métalliques nous a conduits à utiliser comme adsorbant de l'alumine chargée avec un sel métallique. Le chlorure de nickel ($6 H_2O$) (10 % par rapport à l'alumine) a permis une séparation bien plus efficace. On a ainsi constaté la formation, dans l'oxydation, d'un produit se comportant comme la psilocine authentique. On constate aussi l'absence de bufoténine (hydroxy-5 diméthyl tryptamine).

La chromatographie du mélange brut sur colonne (alumine nickelée à 5 %), puis sur plaque préparative (alumine nickelée à 10 %) a fourni un concentrat qui a pu être sublimé puis recristallisé. On a isolé ainsi l'hydroxy-4 diméthyl tryptamine (psilocine), identifiée à un échantillon authentique (F 172°, $F_{\text{mél}}$ 172°, ultraviolet, infrarouge, spectre de masse, chromatographie sur couche mince ou papier dans de nombreux solvants).

Pour étudier l'influence des divers facteurs, on a recherché une méthode de dosage de la psilocine formée :

On extrait la solution aqueuse avec de l'acétate d'éthyle et concentre à sec, on chromatographie (dans chloroforme-méthanol) sur plaque d'alumine nickelée à 10 % et élue la bande contenant la psilocine avec du méthanol. On ajoute du chlorure ferrique méthanolique et observe au spectrophotomètre à 590-600 nm la couleur bleue attribuée au radical d'oxydation ([8]). Une autre façon de procéder est de reprendre l'extrait initial par du THF ([13]), d'oxyder par le chlorure ferrique aqueux, d'alcaliniser. On extrait au butanol qui entraîne la coloration bleue et observe au spectrophotomètre. Les deux techniques donnent des résultats comparables en psilocine.

La diméthyl tryptamine résiduelle est dosée, soit après élution de la couche mince, soit par chromatographie en phase vapeur sur l'extrait.

Les essais témoins avec des solutions de psilocine montrent que les valeurs obtenues par ces techniques coïncident raisonnablement avec celles qui ont été obtenues par observation directe en ultraviolet des éluats de plaques où la séparation avait été exceptionnellement nette.

On a trouvé que la concentration en psilocine du milieu estimée après réduction au bisulfite de sodium évoluait beaucoup avec le temps. Elle passe par un maximum très aigu au temps $t = 3$ mn : le rendement maximal

dans les conditions d'oxydation ci-dessus est de 2,6 ou 3,3 % suivant le mode de calcul (*voir* tableau ci-dessous).

Rendement en psilocine.

Temps (mn)	0,5	1	2	2,5	4	15	30	43
Rdt en psilocine calculé par rapport à la D. M. T. mise en œuvre (%)	0,25	1,5	2,2	2,6	2,6	0,75	0,5	0,5
D. M. T. récupérée (%)	43	32	25	23	21	18	16	–
Rdt en psilocine calculé par rapport à la D. M. T. consommée (%)	0,46	2,5	3,0	3,3	3,2	0,95	0,6	–

Il apparaît donc que la diméthyl tryptamine peut effectivement être hydroxylée en psilocine dans des conditions d'hydroxylation radicalaire.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) A. Brack, A. Hofmann, F. Kalberer, H. Kobel et J. Rutschmann, *Arch. Pharm.*, 294, 1961, p. 230.
(2) S. Agurell, E. Blomkvist et P. Catalfomo, *Acta Pharm. Suecica*, 3, 1966, p. 37.
(3) S. Agurell et J. Lars G. Nilsson, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1063; *Acta chemica Scand.*, 22, 1968, p. 1210.
(4) J. Daly, G. Guroff, D. Jerina, S. Udenfriend et B. Witkop, in *Oxidation of Organic Compounds*, American Chemical Society publication n° 77, 1968, p. 279; NIH = National Institute of Health.
(5) E. Eich et H. Rochelmeyer, *Pharm. Acta Helv.*, 41, 1966, p. 109.
(6) A. Cier et C. Nofre, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1523.
(7) S. Udenfriend, C. T. Clark, J. Axelrod et B. B. Brodie, *J. Biol. chem.*, 208, 1954, p. 731.
(8) W. G. Levine, *Nature*, 215, 1967, p. 1292.
(9) E. C. Horning, C. C. Sweely, C. E. Dalgliesh et W. Kelly, *Biochim. Biophys. Acta*, 32, 1959, p. 566.
(10) C. E. Dalgliesh, *Arch. Biochem. Biophys.*, 58, 1955, p. 214.
(11) C. Nofre, A. Cier, C. Michou-Saucet et J. Parnet, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 811.
(12) B. B. Brodie, J. Axelrod, P. A. Shore et S. Udenfriend, *J. Biol. chem.*, 208, 1954, p. 741.
(13) Tétrahydrofuranne.

(*Service de Chimie thérapeutique,*
Institut Pasteur,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75-*Paris,* 15e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de quelques indoles substitués en 4 ou 5 à partir du bromo-5 indole.* Note de M. **Jean Igolen** et Mme **Annie Kolb**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

A partir du bromo-5 indole est décrite la préparation de terbutoxy, d'hydroxy et de cyanométhyl-4 et 5 indoles.

Les indoles substitués en 4 dont la structure se rencontre dans de nombreux produits naturels, par exemple la psilocine et le LSD-25, offrent d'importantes difficultés de synthèse. Par contre, les indoles substitués en 5 sont parfaitement accessibles; il nous a donc paru extrêmement intéressant, à partir du bromo-5 indole de synthétiser divers dérivés indoliques substitués en 4, en une seule étape par substitution arynique.

Nous avons déjà décrit, à l'aide de réactions par substitution arynique (1), l'obtention d'indoles portant une fonction amine (2), et aussi la cyclisation sur le sommet 4 de l'indole, soit d'une chaîne carbonée (3) ou azotée (2), soit d'un système tétrahydronicotinique (4).

Dans le présent travail, utilisant le type même de réaction employé pour la préparation des aminoindoles, nous avons remplacé l'amidure alcalin par une base moins forte : le tertiobutylate de potassium, ce qui nous a permis d'obtenir un mélange de terbutoxy et d'hydroxy-4 et 5 indoles. Nous avons ensuite envisagé la possibilité de condenser sur l'intermédiaire déhydroaromatique à l'aide de l'amidure de potassium, non plus uniquement la base nécessaire à sa formation, mais aussi un autre agent nucléophile présent dans le milieu, tel que le carbanion $^{\ominus}CH_2CN$.

1. Terbutoxy et hydroxy-4 et 5 indoles. — Nous avons appliqué au bromo-5 indole, les conditions décrites dans la littérature pour le bromobenzène : action du tertiobutylate de potassium sans solvant ou dans divers milieux : mélange diméthylsulfoxyde-tertiobutanol (5) et tertiobutylbenzène (6).

Le tableau résume les divers essais portant sur 0,01 mole de bromo-5 indole et 0,06 mole de tertiobutylate de potassium.

Les différents produits sont isolés par chromatographie sur colonnes ou plaques préparatives de silice (7). La structure des hydroxy-4 et 5 indoles est déterminée par comparaison (R_f et spectre ultraviolet) avec des échantillons authentiques préparés par débenzylation des benzyloxy indoles correspondants (8). Les terbutoxy-4 (F 170-172°) et 5 (F 133-135°) indoles ont des spectres (ultraviolet, infrarouge et R. M. N.) en accord avec la structure proposée.

2. Cyanométhyl-4 et 5 indoles. — La condensation de divers réactifs nucléophiles sur les intermédiaires déhydroaromatiques a été étudiée dans

TABLEAU I.

Solvant.	Température (°C).	Temps.	*t*-butoxy-indoles (%).	Hydroxy-indoles (%).	Bromo-5 indole récupéré (%).
12 cm³ DMSO, 3 » *t*-BuOH.....	140	10 mn	5 (*) {4 : 47; 5 : 53}	2	91
Id...........	140	1 h	7	3	79
200 cm³ *t*-Bu-benzène.....	155	4 h	5	28 (*) {4 : 70; 5 : 30}	8
Sans..............	190	15 mn	3	25 (*) {4 : 63; 5 : 37}	23

(*) Pourcentages d'isomères 4 et 5.

divers solvants : NH_3 [(9), (10), (11)], THF-HMPT ou THF seul [(12), (13)], en présence d'amidures alcalins sur des composés non indoliques.

Nous avons choisi pour nos expériences, comme agent nucléophile, l'acétonitrile et les réactions ont été effectuées dans l'ammoniac liquide en présence d'amidure de sodium ou de potassium. Comme nous l'indiquons dans le tableau ci-dessous, nous avons étudié l'influence de la nature du cation de l'amidure, des proportions de réactifs (acétonitrile et amidure) par rapport au bromo-5 indole, du temps de contact et du volume d'ammoniac.

TABLEAU II.

Cation.	Volume NH_3 (cm³).	Temps (mn).	Acéto-nitrile bromé.	Amidure bromé.	Cyano-méthyl indoles (%).	Amino-indoles (%).	Bromo-5 indole récupéré (%).
Na.....	60	25	2	6	4,5	1,5	94
K.....	40	30	2	6	33	32	7
K.....	100	120	3	7	34 (*) {4 : 70; 5 : 30}	32	12
K.....	50	60	4	6	11	2,5	82
K.....	50 (+ 50 cm³ Et_2O)	60	2	6	33	31	27

(*) Le pourcentage des isomères 4 et 5 est déterminé par chromatographie en phase gazeuse et étude du spectre R. M. N.

Tous les essais ont été effectués sur 0,01 mole de bromo-5 indole. Les produits aminés sont extraits par de l'acide chlorhydrique 2 N et les cyanométhyl indoles séparés du produit de départ récupéré par chromatographie sur colonne de silice.

Cyanométhyl-4 indole, F 115° [litt. (14), F 115°]. La saponification de ce nitrile suivie de décarboxylation fournit le méthyl-4 indole caractérisé par

son picrate dont le point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec un échantillon authentique.

Cyanométhyl-5 indole, F 58°, dont la structure est déterminée par préparation d'un échantillon authentique. L'acide indolyl-5 carboxylique ([15]) obtenu par hydrolyse du cyano-5 indole, est transformé en diéthylamide (F 232°) par l'anhydride mixte éthoxycarbonique ([16]). Après réduction à l'aide de l'hydrure double de lithium-aluminium, la diméthylamine correspondante (F 129°), traitée par le cyanure de potassium en présence d'iodure de méthyle, conduit au cyanométhyl-5 indole, dont le point de fusion n'est pas abaissé par mélange avec un échantillon provenant de la substitution arynique.

(*) Séance du 23 juin 1969.

([1]) R. W. HOFMANN, *Dehydrobenzene and cycloalkynes*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1967.
([2]) M. JULIA, Y. HUANG et J. IGOLEN, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 110.
([3]) M. JULIA, F. LE GOFFIC, J. IGOLEN et M. BAILLARGE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1071.
([4]) M. JULIA, F. LE GOFFIC, J. IGOLEN et M. BAILLARGE, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 1569.
([5]) D. J. CRAM, B. RICKBORN et G. R. KNOX, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 6412; M. R. V. SAHYUN et D. J. CRAM, *Organic Syntheses*, 49, 1965, p. 89.
([6]) J. I. G. CADOGAN, J. K. A. HALL et J. T. SHARP, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 1860.
([7]) E. EICH et H. ROCHELMEYER, *Pharm. Acta Helv.*, 4, 1965, p. 112.
([8]) A. STOLL, F. TROXLER, J. PEYER et A. HOFMANN, *Helv. Chim. Acta*, 38, 1955, p. 1452.
([9]) F. W. BERGSTROM et R. AGOSTINHO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 67, 1945, p. 2152.
([10]) J. F. BUNNETT et T. K. BROTHERTON, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 904.
([11]) W. W. LEAKE et R. LÉVINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1169.
([12]) P. CAUBÈRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3449.
([13]) P. CAUBÈRE et B. LOUBINOUX, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3857.
([14]) H. PLIENINGER, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 270.
([15]) H. SINGER et W. SHIVE, *J. Org. Chem.*, 20, 1955, p. 1460.
([16]) *Organic Reactions*, XII, p. 157, John Wiley and Sons, 1962.

(Service de Chimie thérapeutique,
Institut Pasteur,
28, *rue du Docteur-Roux,*
75-*Paris,* 15e.)

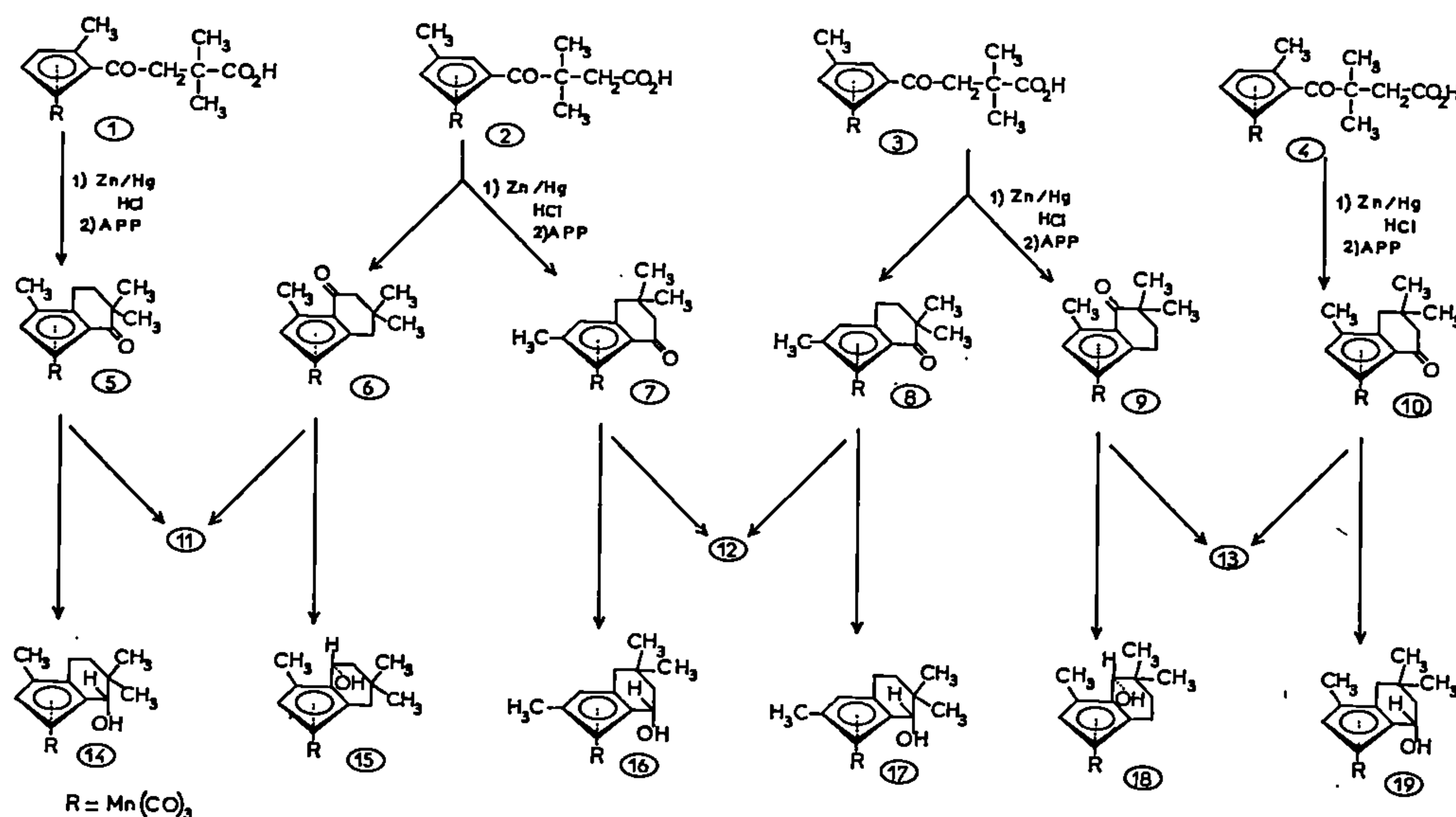
CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure des produits de condensation de l'anhydride α, α-diméthylsuccinique sur le méthylcymantrène et de leurs dérivés.* Note (*) de Mlle **Maryvonne Le Plouzennec** et M. **René Dabard**, présentée par M. Henri Normant.

La structure des acides cétones isomères obtenus par condensation de l'anhydride α, α-diméthylsuccinique sur le méthylcymantrène et celle des cétones cycliques dérivées des acides précédents, par réduction et cyclisation, sont démontrées par voie chimique. Une étude, par spectroscopie infrarouge et par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire, des alcools issus des cétones cycliques permet de leur attribuer une structure *endo*.

Nous avons montré dans une Note précédente [1] que l'action de l'anhydride α, α-diméthylsuccinique sur le méthylcymantrène conduit aux quatre acides cétones isomères 1, 2, 3 et 4. Nous avons proposé les structures de ces différents acides à l'aide des seules données infrarouge et de résonance magnétique nucléaire. Ces structures peuvent être également établies par voie chimique.

En effet, la structure de chacun de ces acides est liée à deux facteurs d'isomérie : l'un concerne la position de la chaîne aliphatique sur le cycle cyclopentadiénique, l'autre est relatif à l'emplacement du groupement diméthylé sur la chaîne aliphatique.

TABLEAU I.



L'application d'une méthode analogue à celle que l'un de nous, J. Tirouflet et G. Tainturier [2] ont mise au point pour établir les structures d'isomères disubstitués ou trisubstitués en série du ferrocène, permet de

préciser la position de la chaîne aliphatique sur le cycle. Les acides 1 et 4, réduits puis cyclisés, conduisent chacun à une seule cétone, respectivement 5 et 10 : l'[α-oxo β, β-diméthyltétraméthylène]-1.2 méthyl-3 cymantrène ($C_{15}H_{15}O_4Mn$), F 70°C et l'[α-oxo γ, γ-diméthyltétraméthylène]-1.2 méthyl-3 cymantrène ($C_{15}H_{15}O_4Mn$), F 99°C. Chacun des acides 2 et 3 donne, dans les mêmes conditions, deux cétones : l'acide 2 conduit à l'[α-oxo γ, γ-diméthyltétraméthylène]-1.2 méthyl-5 cymantrène 6, ($C_{15}H_{15}O_4Mn$), F 58°C et à l'[α-oxo γ, γ-diméthyltétraméthylène]-1.2 méthyl-4 cymantrène 7, ($C_{15}H_{15}O_4Mn$), F 98°C; l'acide 3 fournit l'[α-oxo β, β-diméthyltétraméthylène]-1.2 méthyl-4 cymantrène 8 ($C_{15}H_{15}O_4Mn$), F 116°C et l'[α-oxo β, β-diméthyltétraméthylène]-1.2 méthyl-5 cymantrène 9, ($C_{15}H_{15}O_4Mn$), F 102°C.

Ces résultats démontrent que les acides 1 et 4 ont une structure disubstituée 1,2 alors que les acides 2 et 3 sont disubstitués 1,3.

La position du groupement diméthylé sur la chaîne latérale aliphatique peut être déduite de l'étude de la déshydratation des alcools dérivés des cétones cycliques.

La réduction des cétones 5, 6, 7, 8, 9 et 10, par KBH_4 dans le mélange méthanol-eau, conduit respectivement aux alcools ($C_{15}H_{17}MnO_4$), 14, F 80°C, 15, F 118°C, 16, F 120°C, 17, F 57°C, 18, F 103°C et 19. L'action de $KHSO_4$ sur ces alcools permet de les diviser en deux groupes. Les alcools 15, 16 et 19 sont déshydratés et donnent les éthyléniques correspondants. Ainsi, l'alcool 16, traité par $KHSO_4$ à chaud et en milieu hétérogène donne l'[α, β-déhydro-γ, γ-diméthyltétraméthylène]-1.2 méthyl-4 cymantrène, ($C_{15}H_{15}MnO_3$), F 52°C. Donc, pour ces alcools, le groupement diméthylé doit être situé en β du carbone porteur de l'hydroxyle. On en déduit également que le groupement $C(CH_3)_2$ est en β du carbonyle pour les cétones 6, 7 et 10 et en β du groupement carboxylique, pour les acides 2 et 4. Par contre, les alcools 14, 17 et 18 ne réagissent pas avec $KHSO_4$ et, pour ces alcools, le groupement diméthylé est en α du carbone porteur de l'hydroxyle. Par voie de conséquence, les structures des acides 1 et 3 ainsi que celle de la cétone 5, sont complètement démontrées.

Ces conclusions sont en accord avec celles que nous avions avancées ([1]), par étude infrarouge et de résonance magnétique nucléaire, pour les structures des acides 1, 2, 3 et 4.

STRUCTURE DES CÉTONES. — La structure des cétones 5 et 10 est complètement déterminée. Le choix entre les structures 6 et 7, 8 et 9, pour les cétones issues des acides 2 et 3, se fait par comparaison des carbures dérivés de ces cétones avec ceux obtenus à partir des cétones 5 et 10.

La cétone 5 conduit, par réduction par le zinc amalgamé en milieu chlorhydrique, au [β, β-diméthyltétraméthylène]-1.2 méthyl-3 cymantrène 11 ($C_{15}H_{17}MnO_3$), $É_{1,5}$ 148°C, identique à celui préparé par réduction de la cétone 6 (même R_f en C. C. M = 0,75, élution hexane). De même,

la cétone 10 donne le carbure 13, identique à celui dérivé de la cétone 9 (R_f 0,64); signalons également que les deux composés 7 et 8 fournissent, par réduction, le même carbure 12 (R_f 0,70).

Ces différents résultats sont suffisants pour préciser, sans ambiguïté, les divers facteurs de structure relatifs aux cétones. Les structures de ces composés sont celles qui figurent dans le tableau I.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire sont facilement interprétables en fonction des structures établies par voie chimique. Les principaux résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Cétone.	H_5 $\|\delta\|.10^6$.	H_4 $\|\delta\|.10^6$.	H_3 $\|\delta\|.10^6$.	CH_3 $\|\delta\|.10^6$	$(CH_3)_2$ $\|\delta\|.10^6$.
5	5,03	4,92	–	1,95	1,10 ; 1,21
8	4,95	–	4,50	1,99	1,09 ; 1,19
9	–	4,79	4,42	2,20	1,12 ; 1,20
6	–	4,65	4,53	2,24	0,98 ; 1,15
7	5,09	–	4,59	1,99	0,99 ; 1,14
10	5,23	4,69	–	1,98	0,98 ; 1,18

L'effet d'anisotropie du carbonyle sur les protons du groupement diméthylé et sur ceux du méthyle substitué sur le cycle cyclopentadiénique permet de préciser leur position, respectivement sur le cycle aliphatique et sur le cycle cyclopentadiénique. Ainsi, pour les cétones 6, 7 et 10, les signaux des protons du groupement diméthylé se trouvent à des champs plus forts que pour les cétones 5, 8 et 9. De même, le signal du groupement méthyle, pour les composés 5, 7, 8 et 10, se manifeste à des champs plus forts que pour les dérivés 6 et 9. Notons, enfin, que les glissements chimiques des protons cyclopentadiéniques sont en accord avec les structures proposées.

STRUCTURE DES ALCOOLS. — La structure des alcools présente encore une ambiguïté quant à la nature endo ou exo de l'hydroxyle. Aucune méthode chimique ne permet, à notre connaissance, de démontrer celle-ci. Nous l'avons déterminée en nous basant uniquement sur les résultats de l'analyse infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

Les spectres des alcools présentent tous deux bandes de vibration OH, dont les fréquences sont rassemblées dans le tableau III. Par analogie avec des cas semblables, étudiés en série du ferrocène [(3), (4); (5)] et du benchrotrène (6), nous avons attribué la bande située aux environs de

TABLEAU III.

Alcools.....	14.	15.	16.	17.	18.
ν_{OH} (cm^{-1})...	3 612 moyenne	3 610 forte	3 612 forte	3 616 forte	3 612 faible
	3 565 forte	3 668 »	3 584 épaulement	3 577 »	3 562 forte

3 570 cm^{-1}, à l'hydroxyle lié aux électrons π voisinant l'atome métallique et par voie de conséquence une structure *endo* à ces alcools.

Les spectres de résonance magnétique nucléaire apportent une nouvelle justification à cette hypothèse. En particulier, les signaux des protons hydroxyliques n'accusent aucun déplacement notable par dilution. Ce fait est en accord avec celui que nous avons constaté pour le ferrocéno-2.3 indanol-1 *endo* ([5]). Cet argument est en faveur d'une structure *endo*. De plus, cette structure *endo* est pratiquement la seule obtenue pour des réactions analogues ([7]).

Tous les composés cités sont des racémiques, nous envisageons actuellement leur dédoublement. Les résultats relatifs à la série active seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 23 juin 1969.

([1]) R. DABARD et M. LE PLOUZENNEC, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 290.

([2]) (*a*) J. TIROUFLET, G. TAINTURIER et R. DABARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2403; (*b*) G. TAINTURIER et J. TIROUFLET, *Ibid.*, 1966, p. 595.

([3]) D. S. TRIFAN et R. BACSKAI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5010.

([4]) E. A. HILL et J. A. RICHARDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4216.

([5]) M. LE PLOUZENNEC et R. DABARD, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1721.

([6]) W. R. JACKSON et C. H. MC MULLEN, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 1170-1174.

([7]) S. G. COTTIS, H. FALK et K. SCHLÖGL, *Tetrahedron Letters*, 33, 1965, p. 2857-2862.

(*Laboratoire
de Chimie organique E,
Faculté des Sciences,
quai Dujardin*, 35 - *Rennes*,
Ille-et-Vilaine.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'influence de la texture des gels mésomorphes des systèmes savon-eau sur leur conductivité électrique.* Note (*) de Mme **Jeanne François** et M. **Antoine Skoulios**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude de l'évolution au cours du temps de la conductivité spécifique des gels mésomorphes de myristate de potassium et d'eau, présentant une structure lamellaire met en évidence l'influence de la texture de tels mélanges sur les phénomènes de transports ioniques.

L'étude par diffraction des Rayons X des systèmes savon-eau a permis de mettre en évidence les structures particulières de leurs phases mésomorphes qui correspondent toutes à la localisation des deux constituants en des domaines de l'espace bien distincts et de forme géométrique bien déterminée (1). Par ailleurs, la connaissance de la texture de ces milieux nous fournit des renseignements sur l'organisation à l'échelle macroscopique de ces édifices structuraux moléculaires. Nous avons récemment entrepris l'étude des phénomènes de transports ioniques dans ces gels aqueux et montré, dans des travaux préliminaires, l'influence de la structure fine tant sur la conductivité électrique (2), que sur le coefficient d'autodiffusion des ions alcalins (3). La présente Note est consacrée au rôle joué par la texture dans le cas de la conductivité électrique et à la comparaison du comportement à ce point de vue de systèmes présentant une structure cylindrique et de ceux qui affectent la structure lamellaire.

Grâce à l'observation au microscope polarisant, divers chercheurs (4) ont pu décrire les formes de textures variées présentées par les phases smectiques à structure lamellaire, des systèmes savon-eau. Outre une texture homogène, il existe plusieurs sortes de formes complexes, telles les textures « à coniques focales » ou « à éventail ». Il est surtout essentiel, pour la compréhension de ce travail, de savoir que ces auteurs s'accordent sur la tendance de tels systèmes à affecter au cours du temps, un mode d'assemblage macroscopique de plus en plus compliqué, et Friedel a pu montrer que cette transformation est d'autant plus rapide que l'on élève davantage la température de la préparation.

Il était, par conséquent, possible de mettre en évidence l'influence de la texture sur la conductivité électrique en suivant l'évolution de celle-ci avec le temps. Seuls ici sont rapportés les résultats expérimentaux concernant un système myristate de potassium-eau contenant 74,8 % d'amphi-

phile, car il illustre parfaitement le comportement de tous les mélanges que nous avons étudiés. Le gel, maintenu à température ordinaire initialement, est plongé à une température supérieure, correspondant toujours au domaine d'existence de sa phase mésomorphe lamellaire, et les variations de sa conductivité sont alors suivies régulièrement durant 48 heures environ. Les courbes ainsi obtenues pour quatre températures différentes (*fig.* 1) traduisent une diminution de conductivité d'autant plus importante que la température est plus élevée. La figure 2 montre que cette variation

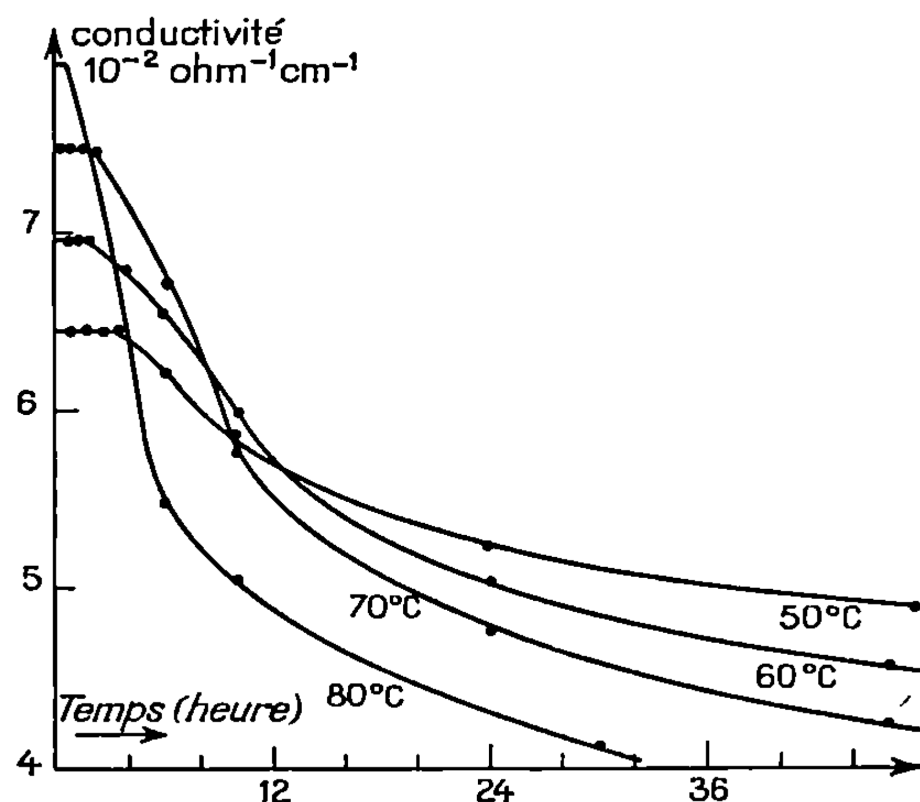


Fig. 1.

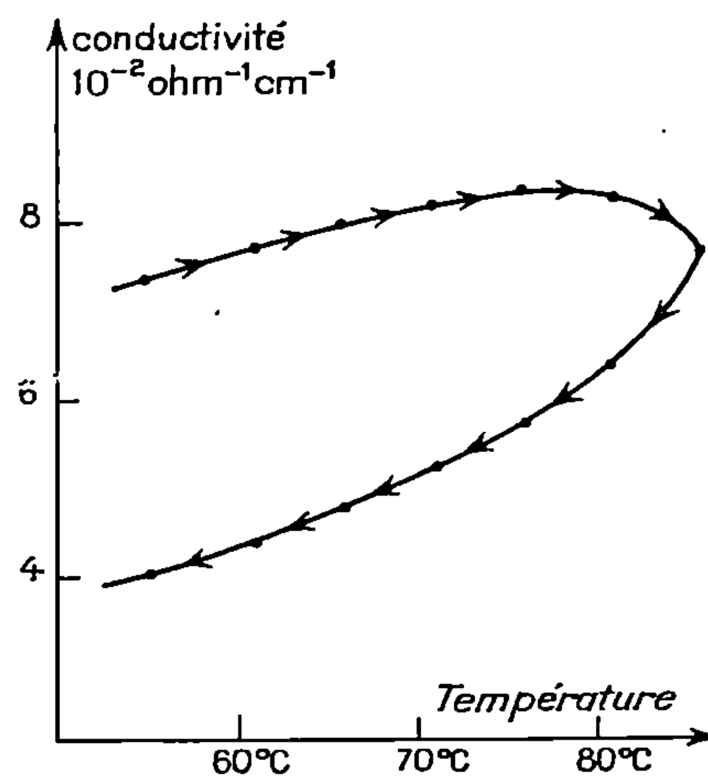


Fig. 2.

des propriétés électriques est irréversible, quand, successivement, on chauffe puis refroidit l'échantillon. Pour cette expérience, nous augmentions et diminuions de 5 en 5°C la température, toutes les heures, et notions la valeur de la résistance de l'échantillon au bout de chacun de ces laps de temps. Il est, en outre, nécessaire de préciser que des résultats tout à fait semblables sont obtenus, que le système reste ou non soumis, entre les mesures, à la différence de potentiel nécessitée par celles-ci. Ceci rend impossible l'explication du phénomène, soit par l'influence du champ électrique sur la stabilité des structures, soit par une polarisation importante des électrodes, d'ailleurs assez improbable dans ce domaine de conductivité et avec la cellule de mesure que nous utilisons ([3]).

Une dernière série d'expériences, enfin, nous a permis de mieux comprendre la cause de l'évolution de conductivité. Nous avons étudié l'influence, sur les valeurs de celles-ci, du mode de remplissage de la cellule de mesure. Dans un premier cas, nous remplissions la cellule quand l'échantillon était à l'état de coagel d'une consistance très dure, tandis que, dans le second cas, nous introduisions le gel dans sa phase mésomorphe, donc labile. Les valeurs de conductivité obtenues en utilisant cette deuxième méthode sont systématiquement supérieures à celles que l'on peut noter

avec le premier mode de remplissage, la comparaison étant faite à température et temps égaux. Si l'on sait que notre cellule comporte un tube de 2,3 mm de diamètre environ, on comprendra qu'il est possible d'envisager l'explication d'un tel résultat par l'orientation des lamelles le long des parois du tube, dans le cas où le système présente, lors de son introduction dans la cellule, la phase mésomorphe lamellaire. Notons que la possibilité d'orientation des phases mésomorphes a déjà été signalée par divers auteurs ([5]).

L'évolution de conductivité spécifique avec le temps doit être reliée à la transformation d'une texture qui tend à devenir de plus en plus complexe, puisque ces systèmes sont connus pour une stabilité de structure bien établie par diffraction des Rayons X et qu'une explication de nature électrique, telle la polarisation des électrodes ne peut être envisagée. Pour comprendre ce phénomène, il faut savoir que, quelle que soit la texture complexe affectée par l'échantillon, la variation de texture s'accompagne toujours d'une augmentation de la courbure des lamelles, qui, dans la forme homogène, sont quasiment planes. Par ailleurs, la partie anionique des amphiphiles comporte une chaîne paraffinique assez longue et sa mobilité dans un champ électrique, décroît rapidement avec le nombre d'atomes de carbone qu'elle contient, même dans les solutions diluées de savon ([6]). Si l'on remarque, en outre, qu'elle est localisée à l'intérieur de lamelles, on peut admettre, en première approximation, que sa mobilité, dans le cas des phases mésomorphes concentrées, est sinon nulle du moins négligeable devant celle des contre-ions contenus dans la partie aqueuse. On considèrera alors un tel système comme constitué de lamelles quasiment isolantes et de lamelles aqueuses conductrices isolées les unes des autres par les précédentes. Par conséquent, dans cette représentation, au fur et à mesure que la courbure des lamelles augmente, les parties conductrices sont de plus en plus isolées électriquement et le nombre d'ions se déplaçant, sous l'action du champ électrique appliqué, diminue, ainsi que la conductivité spécifique mesurée. Remarquons que celle-ci ne peut, dans ces conditions, refléter directement les propriétés électrochimiques réelles de ces mélanges, telle la mobilité ionique et le degré d'ionisation. L'influence du mode de remplissage sur les valeurs observées est en faveur de notre modèle; puisque, quand certaines lamelles se trouvent orientées par les parois perpendiculairement aux électrodes, l'augmentation de conductivité spécifique mesurée traduit bien un accroissement du nombre de contre-ions effectivement soumis au champ électrique.

Quand des expériences analogues sont effectuées avec des systèmes présentant une structure cylindrique, on constate que leur conductivité conserve une valeur indéfiniment stable. Les formes de texture de ces mélanges sont moins bien connues que celles des systèmes à structure lamellaire, mais, si l'on suppose par analogie qu'une évolution de texture semblable se produit, il nous paraît normal qu'elle soit sans effet sur la

conductivité spécifique mesurée. En effet une différence importante entre les deux formes de structure réside dans la continuité de la partie aqueuse. Dans le cas de la structure cylindrique, celle-ci constitue un milieu continu, qui ne peut être isolé électriquement par les parties anioniques localisées dans les cylindres et il est par conséquent logique que la géométrie macroscopique des édifices structuraux joue un rôle beaucoup moins important sur la conductivité mesurée que dans l'exemple de l'autre structure.

(*) Séance du 28 avril 1969.

(1) A. Skoulios, *Adv. Coll. Inter. Science*, 1, 1967, p. 79.
(2) J. François et A. Skoulios, *Kolloid Z.* 219, 1967, p. 144.
(3) J. François et R. Varoqui, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 517.
(4) G. Friedel, *Ann. Phys.* (Paris), 18, 1922, p. 300; J. W. Mc Bain et W. J. Elford, *J. Chem. Soc.*, 1, 1926, p. 421; A. S. C. Lawrence, *J. Roy. Microscope Soc.*, 58, 1938, p. 40; F. B. Roosevear, *J. Amer. Oil Chemists Soc.*, 12, 1954, p. 628.
(5) A. J. Mabis, *Acta Cryst.*, 15, 1962, p. 1152; J. E. Bukaje, *J. Colloid Sci.*, 27, 1968, p. 229.
(6) J. S. Clunie, J. F. Goodman et P. C. Symons, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 754.

(C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, rue Boussingault,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interaction entre la sérumalbumine humaine et les ions calcium.* Note (*) de M. **Bernard Brun**, Mme **Nicole Kamenka** et M. **Jean Salvinien**, présentée par M. Georges Champetier.

Les protéines réagissent avec un grand nombre de substances, ions et molécules, en formant des combinaisons de nature, de stabilité et de spécificité variables [(1) à (4)].

Nous nous sommes intéressés aux complexes métalloprotéiques qui sont labiles et non spécifiques. On sait que dans chaque protéine il existe de nombreux emplacements capables de réagir avec des cations métalliques, mais l'interaction entre les cations métalliques et la protéine dépend de la nature du cation, de celle de la protéine et du milieu réactionnel.

Nous avons essayé de mettre en évidence la formation des complexes métalloprotéiques par mesure des coefficients de self-diffusion des espèces en présence.

Toutes les mesures sont faites à 25° par la méthode du tube capillaire en marquant les corps en présence par des isotopes radioactifs.

Nous nous sommes attachés à l'étude du système sérumalbumine humaine cation Ca^{++} [(5) à (9)].

Dans une étude préliminaire, nous avons déterminé le coefficient de self-diffusion de la sérumalbumine humaine à différents pH et pour deux concentrations différentes (10) (tableau I).

La sérumalbumine humaine (S. A. H.) était marquée par l'isotope I^{131} émetteur γ.

TABLEAU I.

pH. .	$D.10^{+6}$ cm²/s (SAH) $= 10^{-5}$ M.	$D.10^{+6}$ cm²/s (SAH) $= 3.10^{-5}$ M.
4,65	0,67	0,65
7,4	0,63	0,62
8,6	0,62	0,61

Les mesures sont faites en milieu tampon, $\Gamma/2 = 0{,}1$ pour les pH 4,65 et 7,4 et $\Gamma/2 = 0{,}2$ pour pH = 8,6. Les tampons employés sont : le tampon acétate de potassium, KCl, CH_3COOH pour pH 4,65, le tampon phosphate monosodique et disodique pour pH 7,4 et le tampon véronal pour pH 8,6.

A l'équilibre et pour des conditions expérimentales données, un complexe métalloprotéique est caractérisé par $\bar{\nu}$ le nombre d'ions métalliques fixés en moyenne par molécule de protéine. C'est ce nombre qu'il faut déterminer.

Considérons le système sérumalbumine humaine-Ca^{2+} à une force ionique donnée et à un pH donné. Nous mesurons le coefficient de self-diffusion de l'ion calcium dans ce système, soit D_m. C'est un coefficient de self-diffusion que l'on peut qualifier de moyen, car il y a en solution

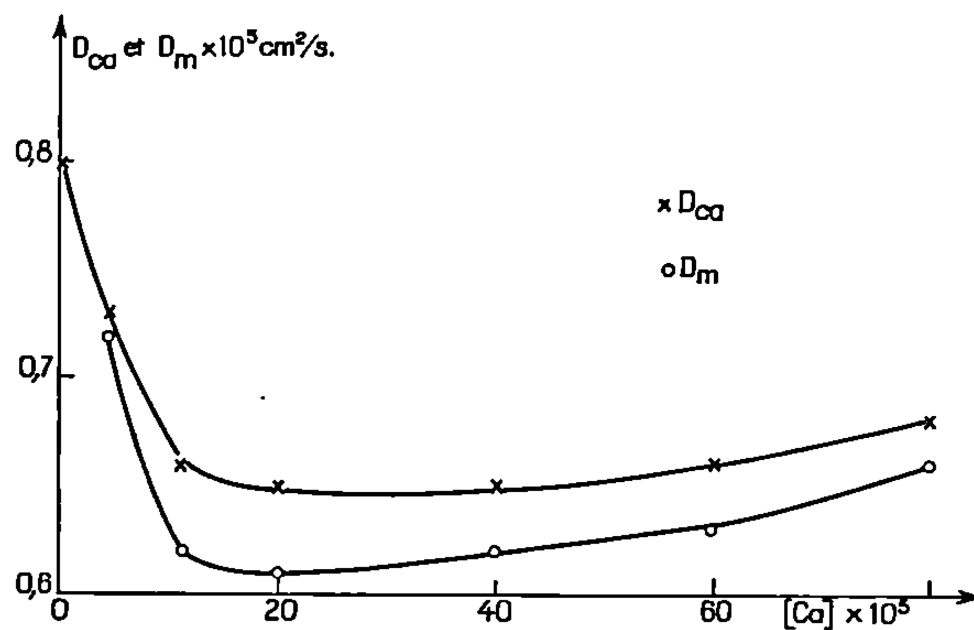


Fig. 1.

des ions calcium libres diffusant avec le coefficient D_{Ca} et des ions calcium liés aux molécules de sérumalbumine diffusant avec le même coefficient que la sérumalbumine humaine, soit D_{SAH}.

On montre que

$$\bar{\nu} = \frac{D_{Ca} - D_m}{D_{Ca} - D_{SAH}} \frac{(Ca)_{totale}}{(SAH)}.$$

La concentration en sérumalbumine humaine est fixée à 10^{-5} M et 2.10^{-5} M et l'on fait varier la concentration totale en ions Ca^{2+}. On mesure D_m et D_{Ca} dans les mêmes conditions, même milieu tampon et même concentration en chlorure de calcium.

1° Pour le pH 4,65, il n'y a pas de différence entre D_{Ca} et D_m, donc on peut dire qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules de sérumalbumine humaine et l'ion Ca^{2+} ou qu'elle est très faible.

2° Pour le milieu tampon de pH 7,4, nous avons obtenu les résultats suivants (tableau II). La concentration en sérumalbumine humaine est 2.10^{-5} M.

La variation de viscosité des différentes solutions est trop faible pour abaisser le coefficient de self-diffusion de l'ion Ca^{2+}.

TABLEAU II.

$(CaCl_2)$.	$D_m \times 10^5$ cm²/s.	$D_{Ca} \times 10^5$ cm²/s.	$\bar{\nu}$.
4.10^{-5}M	0,72	0,73	0,03
12 »	0,62	0,66	0,32
20 »	0,61	0,65	0,68
40 »	0,62	0,65	1,02
60 »	0,63	0,66	1,60

Nous avons porté (*fig.* 1) la variation de D_m et D_{Ca} en fonction de la concentration en chlorure de calcium.

3° Dans le tampon véronal de pH 8,6, nous avons obtenu les résultats suivants (tableau III) :

TABLEAU III.

$(CaCl_2)$.	$D_m \times 10^5$cm²/s.	$D_{Ca} \times 10_5$cm²/s.	$\bar{\nu}$.
$0,2.10^{-3}$M	0,66	0,68	0,64
2 »	0,63	0,66	10,0
5 »	0,60	0,62	17,5
10 »	0,59	0,61	35
16 »	0,61	0,63	56
40 »	0,74	0,77	>100

Dans ce cas, la concentration en sérumalbumine humaine est 10^{-5} M.

Nous avons porté D_{Ca} et D_m en fonction de la concentration en chlorure de calcium (*fig.* 2).

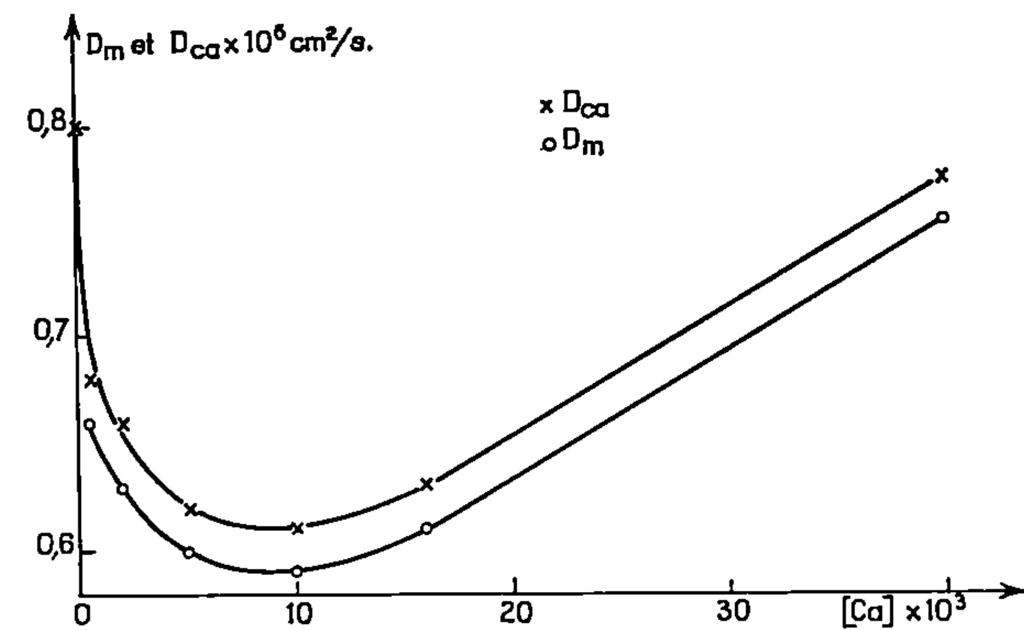


Fig. 2.

Nous avons donc une augmentation constante de $\bar{\nu}$ en fonction de la concentration en ions Ca^{2+}. Ces résultats se rapprochent de ceux de D. J. Perkins et L. I. Irons [11] qui ont étudié le même système par dialyse d'équilibre en mesurant les concentrations en Ca^{2+} à l'aide de l'isotope ^{45}Ca.

Nous n'avons pas trouvé pour ce système de palier à 10-12 ions Ca^{2+} se liant par molécule de sérumalbumine humaine.

(*) Séance du 16 juin 1969.

(1) J. URIEL, *Biol. Med.*, 50, 1961, p. 27-97.

(2) F. R. N. GURD et P. E. WILCOX, *Ad. in protein chemistry*, 11, 1956, p. 311.

(3) C. I. M. KLOTZ, *Proteins interactions* (dans M. NEURATH et K. BAILEY, *The proteins*, Academic Press. Inc. New-York, 1953).

(4) C. TANFORD, *Physical chemistry of Macromolécules*, John Wiley and Sons, Inc., New-York, 1961.

(5) C. W. CARR, *Arch. Biochem. Biophys.*, 43, 1953, p. 147.

(6) J. ETTORI et S. M. SCOGGAN, *Arch. Biochem. Biophys.*, 78, 1958, p. 213-220 et 91, 1960, p. 27-31.

(7) I. R. HELD et S. J. FREEMAN, *J. Appl. Physi.*, 19, 1964, p. 292-296.

(8) S. KATZ et I. M. KLOTZ, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1954, p. 351.

(9) H. A. SAROFF et .M S. LEWIS, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1211-1261.

(10) M. CHAMPAGNE, *J. Chim. Phys.*, 1951, p. 627.

(11) D. J. PERJINS et L. I. IRONS, *Biochem. J.*, 34, 1962, p. 152.

(Laboratoire de Chimie physique,
Faculté des Sciences
de Montpellier,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

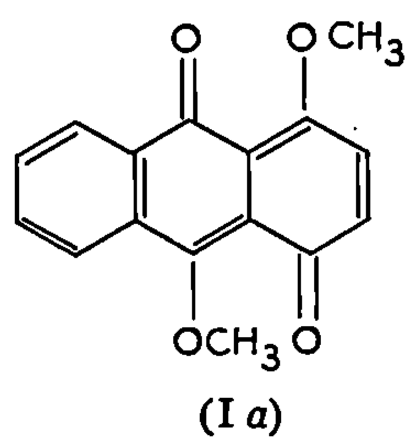
CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la structure de quelques quinones substituées; étude par polarisation diélectrique.* Note (*) de MM. **Jean-Max Dumas, Armand Cohen** et **Maurice Gomel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une étude par polarisation diélectrique en solution très diluée permet de retenir pour la naphtazarine une forme quinone « vraie »; pour les hydroxy et méthoxyquinones de la série de l'anthracène, la forme dite « méso » (correspondant à l'anthraquinone-9.10).

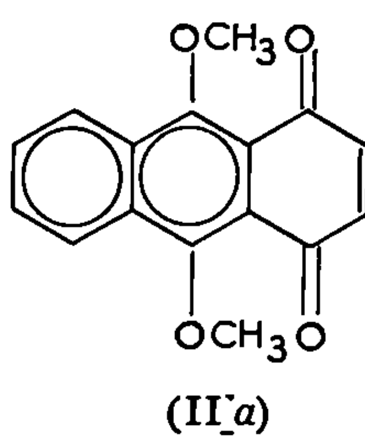
La naphtazarine présente un problème de structure (*fig.* 1 B) dont Blinc, Hadzi et Pirkmajer [1] ont déjà abordé l'étude par la détermination du moment dipolaire. L'attribution d'une structure à la quinizarine (*fig.* 1 C) pose un problème semblable, mais rendu un peu plus complexe par la disparition d'une symétrie. La configuration moléculaire des diméthoxyquinones (*fig.* 1 A) peut être plus aisément envisagée car les facteurs mal connus (incréments de moments de liaisons hydrogène, par exemple) liés à la double chélation disparaissent dans le cas de ces composés. Mais il apparaît, du fait de cette non-chélation et de l'encombrement stérique, la nécessité de préciser, en plus de la structure, la conformation des liaisons $-OCH_3$ qui sont susceptibles d'adopter plusieurs orientations par rapport à la molécule.

Nous présentons ici les résultats de l'étude par polarisation diélectrique de ces problèmes de structure portant sur quatre quinones qui se prêtaient à cette méthode d'approche (la très faible solubilité de ces composés dans les solvants apolaires est un facteur considérablement limitatif). Nous avons tenté d'attribuer une structure à ces types de molécules dans le cadre d'une étude générale de la synthèse et de la structure de quinones substituées des séries du naphtalène, de l'anthracène et du naphtacène [2].

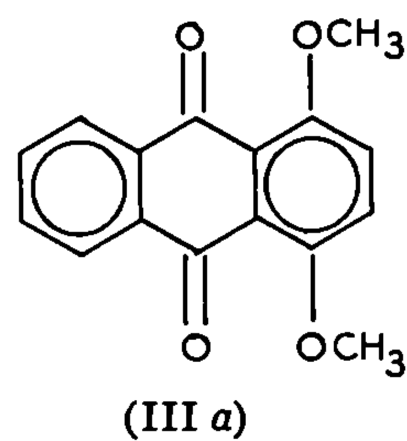
Résultats expérimentaux (*voir* tableau). — Les moments dipolaires ont été mesurés à $25 \pm 0{,}05^{\circ}C$ en solution benzénique selon la méthode de Debye [3]. Leur valeur a été calculée à partir des paramètres α et β définis par la méthode d'extrapolation de Halverstadt et Kumler [4]. La très faible solubilité des produits étudiés a considérablement compliqué les déterminations expérimentales. Les mesures ont néanmoins conduit à des résultats très précis, car elles ont porté sur des produits soigneusement purifiés (chromatographie), elles ont été multipliées et leur reproductibilité a été vérifiée dans chaque cas. L'appareil utilisé est un dipolemètre « W. T. W. » type D. M. 01, cellule type D. F. L. 1 (capacité : 30 cm³) [étalonnage au benzène sec ($\varepsilon_{25} = 2{,}2727$) et à l'air sec ($\varepsilon = 1{,}0006$)]



(I *a*)

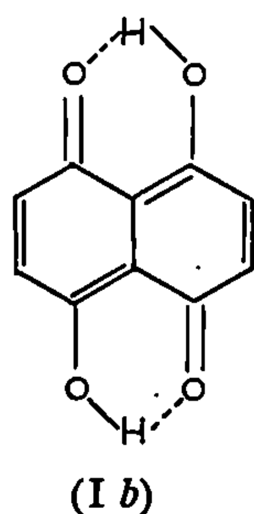


(II *a*)

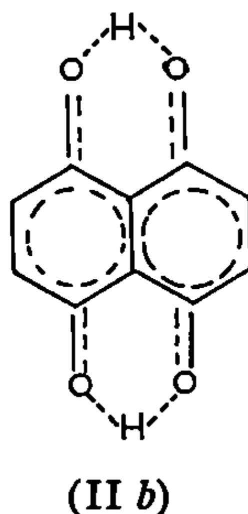


(III *a*)

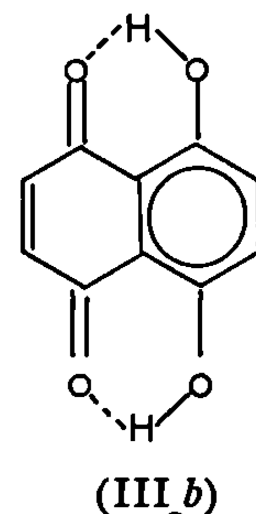
A. — Diméthoxyanthraquinones.



(I *b*)

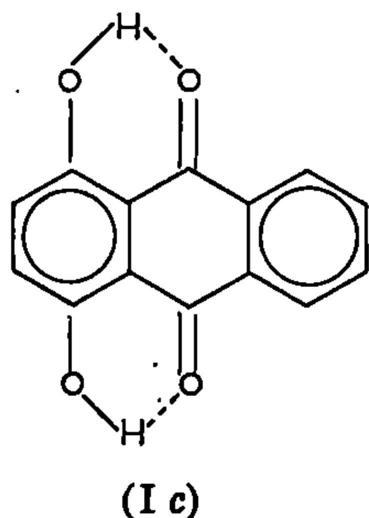


(II *b*)

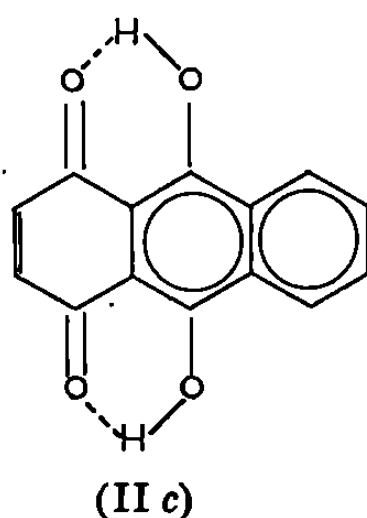


(III *b*)

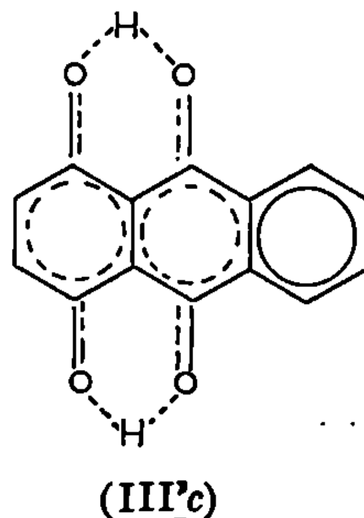
B. — Naphtazarine.



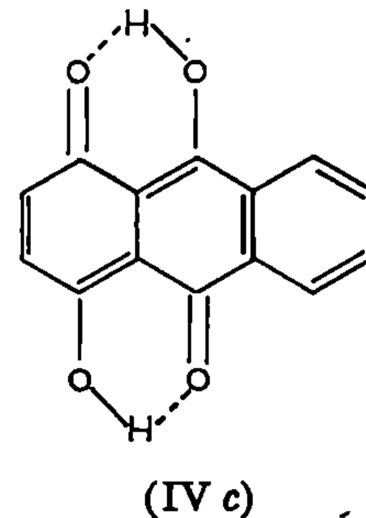
(I *c*)



(II *c*)



(III *c*)



(IV *c*)

C. — Quinizarine.

Fig. 1.

INTERPRÉTATION. — Nous envisagerons les composés dans l'ordre du tableau ci-joint (A, A′, B, C) qui correspond à une complexité croissante des problèmes de structure rencontrés. Nous avons calculé les valeurs de moments correspondant à chacune des structures possibles (*fig.* 1) et nous les avons comparées aux valeurs expérimentales. Les calculs ont été effectués à partir des valeurs des moments de groupements issus des diverses quinones [(5), (6), (7)], de l'anisole et du phénol (7), tenant compte dans chaque cas de l'effet éventuel des moments d'interaction.

Sur ces bases, on parvient aux conclusions suivantes :

Diméthoxyanthraquinone-1.4.9.10 (A) : La valeur expérimentale 3,27 D n'est en accord qu'avec la valeur du moment (3,28 D) calculée pour une

TABLEAU.

	Échelle de concentration massique des solutions.	α_0.	β.	Polarisation molaire du soluté (cm^3).	Refraction molaire du soluté (cm^3).	Moment dipolaire du soluté. (D).
Diméthoxy anthraquinone-1.4.9.10 (A).	$<13.10^{-3}$	4,66	—0,380	296	76,0	3,27 ± 0,03
Chloro-2 diméthoxy-anthraquinone-1.4.9.10 (A').	<14 »	1,79	—0,450	164,8	81,1	2,02 ± 0,02
Naphtazarine (B).....	<12 »	0,79	—0,420	69,4	44,9	1,1 ± 0,1
Quinizarine (C).......	<11 »	2,43	—0,420	161,6	65,8	2,10 ± 0,02

structure de type (III *a*) où les deux groupements $—OCH_3$ sont sensiblement dans le plan de la molécule, entièrement déjetés vers l'extérieur (*fig.* 2 A).

Chloro-2 *diméthoxyanthraquinone*-1.4.9.10 (A') : La valeur expérimentale de 2,02 D n'est en accord qu'avec la valeur du moment (1,93 D) calculée pour une structure de type (III *a*) où le groupement $—OCH_3$ contiguë à l'atome de chlore se placerait dans un plan perpendiculaire à celui de la molécule, l'autre groupement $—OCH_3$ restant coplanaire (*fig.* 2 A').

Naphtazarine (B) : Blinc, Hadzi et Pirkmajer ([4]) ont indiqué une valeur expérimentale de 0,48 D différant assez de celle que nous donnons, 1,1 D. Ces auteurs ont alors opté pour une structure de type (III *b*) (à laquelle ils attribuent un moment de 2,7 D) en admettant que la double chélation a abaissé le moment de cette molécule. Nous parvenons aussi au choix d'une structure (III *b*) mais sur des bases différentes : le moment calculé serait de 0,9 D + $\Delta\mu$, $\Delta\mu$ désignant l'accroissement du moment de la liaison O—H du fait de la liaison hydrogène O—H...O. $\Delta\mu$ est difficile à évaluer et serait, au minimum, de l'ordre de 0,4 D.

Quinizarine (C) : La valeur expérimentale 2,16 D n'est compatible qu'avec la valeur calculée dans le cas d'une structure (IV *c*), 2,53 D (en fait, 2,13 + $\Delta\mu$ et nous adoptons pour $\Delta\mu$, une valeur de l'ordre de 0,4 D comme indiqué ci-dessus).

ORIGINE DES PRODUITS ÉTUDIÉS. — 1° Les dihydroxyquinones ont été synthétisées selon la réaction déjà utilisée par plusieurs auteurs [([8]), ([9]), ([10])] : condensation d'anhydride maléique ou phtalique avec l'hydroquinone en présence de chlorure d'aluminium anhydre et de chlorure de sodium. La naphtazarine est obtenue après sublimation sous forme d'aiguilles rouge violacé [F 238°C; litt. 235°C ([10])]. La quinizarine a été recristallisée dans

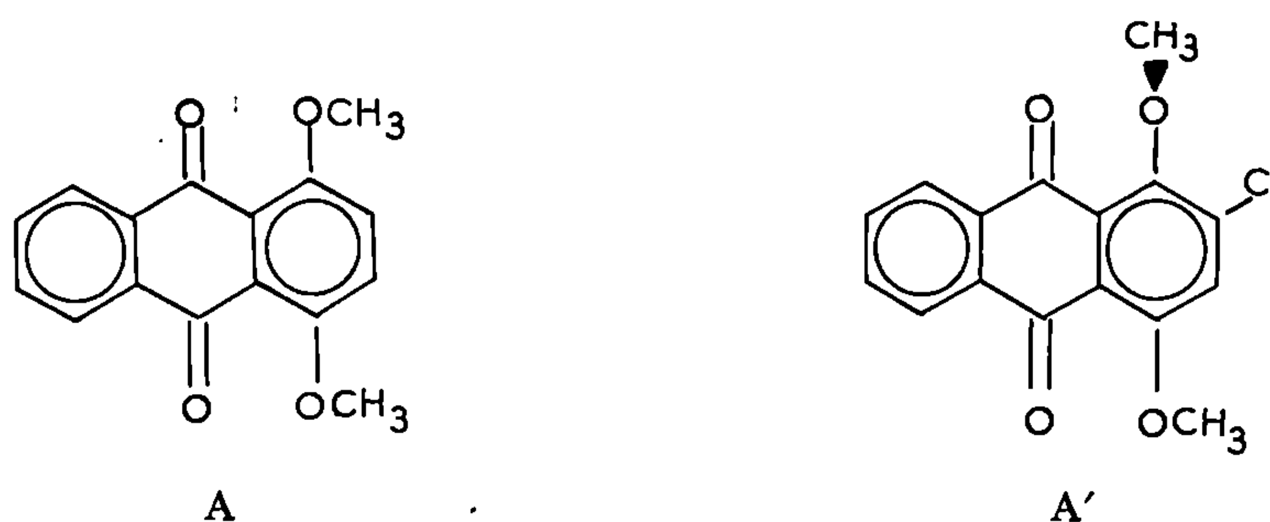


Fig. 2.

l'acide acétique glacial; elle se présente sous forme de paillettes orange [F 200°C; litt. 198°C ([8])].

2° Les diméthoxyquinones (A et A′) ont été préparées par action de l'ester méthylique de l'acide paratoluène sulfonique (tosylate de méthyle) sur les dihydroquinones correspondantes. Les produits obtenus ont été recristallisés dans l'éthanol à 75 % puis chromatographiés sur colonne d'alumine acide; ils se présentent sous forme de fines aiguilles jaunes [F 170°C pour A; litt. 170°C ([10]); F 162°C pour A′].

Conclusion. — L'étude de la polarisation diélectrique permet de retenir pour la naphtazarine (B) la forme quinone « vraie »; pour les hydroxy- et méthoxyquinones de la série de l'anthracène (A, A′, C), la forme dite « méso » (correspondant à l'anthraquinone-9.10). Ces conclusions sont en bon accord avec les indications données par d'autres méthodes ([2]).

(*) Séance du 7 juillet 1969.

([1]) R. Blinc. D. Hadzi et E. Pirkmajer, *Hydrogen Bonding*, éd. D. Hadzi, Pergamon Press, Londres, 1959, p. 333.

([2]) A. Cohen, *Thèses*, Bordeaux, 1968.

([3]) P. Debye, *Polar Molecules*, Dover Publication, New-York, 1929.

([4]) I. F. Halverstadt, W. D. Kumler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2988.

([5]) S. Soundararajan et M. J. Vold, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, p. 1155.

([6]) G. Kortum et M. Buck, *Z. Electrochem.*, 60, 1956, p. 53.

([7]) H. Lumbroso et G. Dumas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 651.

([8]) H. Raudnitz, *Chem. Ber.*, 62 B, 1929, p. 509.

([9]) H. Raudnitz, *Chem. Ber.*, 62 B, 1929, p. 2761.

([10]) K. Zahn et P. Ochwatt, *Ann.*, 462, 1928, p. 72.

*(Département de Chimie, Faculté des Sciences,
Rabat, Maroc
et Laboratoire de Chimie XIII,
Faculté des Sciences,
40, avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.)*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude théorique de l'influence de la vapeur d'eau adsorbée dans la réduction par l'hydrogène des oxydes métalliques.* Note (*) de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Paul Laffitte.

On étudie sur un modèle simplifié la combinaison des processus d'interface dans le cas de la réduction d'un oxyde métallique par l'hydrogène en régime quasi stationnaire. L'équation des lenteurs permet d'exprimer dans le cas général de non-équilibre des phénomènes coopérant à l'évolution du système, l'influence des pressions partielles de l'hydrogène et de la vapeur d'eau.

Dans une Note antérieure [1], nous avions étudié l'influence de la pression d'hydrogène en admettant que le taux de recouvrement de ce gaz avait la valeur d'équilibre et que la pression partielle de la vapeur d'eau pouvait être considérée comme nulle. Nous nous proposons de reprendre ce problème dans le cas général où les valeurs d'équilibre des taux de recouvrement du gaz réagissant et du gaz formé ne sont pas nécessairement atteintes.

Dans ce dessein, nous utiliserons un modèle simplifié des processus à l'interface oxyde-métal et nous lui appliquerons des considérations théoriques analogues, dans leur principe, à celles que nous avons développées dans l'exemple de la décomposition thermique d'un solide donnant une couche non protectrice [2] et dans celui de la sulfuration des halogénures cuivreux par le sulfure d'hydrogène [3].

Nous ferons les hypothèses suivantes :

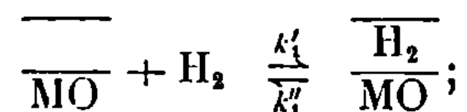
1° La diffusion superficielle de l'hydrogène et de la vapeur d'eau dans les interfaces oxyde-métal est suffisamment rapide pour que l'on puisse négliger les gradients de pressions partielles de ces gaz le long de ces interfaces.

2° Les sites d'adsorption de l'hydrogène et de la vapeur d'eau ne sont pas spécifiques, l'énergie d'adsorption n'est pas influencée par le taux de recouvrement et elle est la même pour tous les sites.

3° Le système a atteint un état quasi-stationnaire : la vitesse par unité d'aire d'interface oxyde-métal de chacun des phénomènes partiels qui coopèrent à son évolution est égale à celle de la transformation résultante, ce qui n'entraîne pas de variation de concentration locale des espèces prenant part à la réaction.

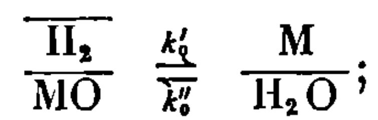
4° Chacun des phénomènes partiels est susceptible d'évoluer dans les deux sens. Nous représenterons alors les transformations partielles correspondantes au moyen des schémas suivants :

a. Adsorption de l'hydrogène à l'interface oxyde-métal :

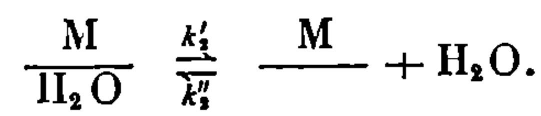


$$\frac{\overline{}}{\mathrm{MO}} + \mathrm{H_2} \underset{k''_1}{\overset{k'_1}{\rightleftharpoons}} \frac{\overline{\mathrm{H_2}}}{\mathrm{MO}};$$

b. Réaction d'interface entre l'hydrogène adsorbé et l'oxygène du réseau :



c. Désorption de la vapeur d'eau :



Pour simplifier, nous avons pris l'exemple d'un métal divalent, les raisonnements ne différant pas essentiellement pour une autre valence. L'hydrogène adsorbé peut être ou non dissocié, ce qui revient à remplacer $P(H_2)$ par $P(H_2)^{1/2}$.

Soit s le nombre initial de sites vacants par unité de surface; θ_1 et θ_2 les degrés de recouvrement correspondant à l'hydrogène et à la vapeur d'eau; k'_0, k''_0 les constantes de vitesse de la réaction d'interface; k'_1, k''_1 celles de l'adsorption de l'hydrogène; k'_2, k''_2 celles de l'adsorption de la vapeur d'eau.

Les constantes d'équilibre correspondantes sont :

$$K_0 = \frac{k'_0}{k''_0}, \qquad K_1 = \frac{k'_1}{k''_1}, \qquad K_2 = \frac{k'_2}{k''_2}.$$

On pose

$$P(H_2) = P_1, \qquad P(H_2O) = P_2, \qquad \theta_1 + \theta_2 = \theta;$$

$$\frac{\theta_1}{1-\theta} = u_1; \qquad \frac{\theta_2}{1-\theta} = u_2.$$

Les valeurs de u_1 et de u_2 à l'équilibre sont :

$$u_1^* = K_1 P_1, \qquad u_2^* = K_2 P_2.$$

Les équations de vitesse par unité d'aire d'interface oxyde-métal s'écrivent pour chacun des processus :

$$(1) \qquad v_1 \cdot \frac{1}{(1-\theta)\,k''_1 s} = u_1^* - u_1,$$

$$(2) \qquad v_0 \cdot \frac{1}{(1-\theta)\,k''_0 s} = K_0 u_1 - u_2,$$

$$(3) \qquad v_2 \cdot \frac{1}{(1-\theta)\,k''_2 s} = u_2 - u_2^*.$$

On écrit, qu'en régime établi, les vitesses des phénomènes partiels sont égales entre elles puis on élimine u_1 et u_2 en faisant la somme membre à membre des trois équations après avoir multiplié l'équation (1) par K_0. On obtient ainsi la lenteur du phénomène global sous la forme

$$(4) \qquad \frac{1}{v} = \frac{1}{(1-\theta)\,[K_0 u_1^* - u_2^*]\,s}\left[\frac{K_0}{k''_1} + \frac{1}{k''_0} + \frac{1}{k''_2}\right].$$

Pour expliciter $1-\theta$ en fonction des pressions partielles des constituants gazeux, il faut utiliser conjointement les équations (1) et (3), qu'on peut aussi exprimer en lenteur $1/v$. La résolution du système s'effectue facilement et donne

$$(5)\quad \frac{1}{v}=\frac{1}{s[K_0K_1P_1-K_2P_2]}\left\{\frac{1}{k_1''}[K_0+(1+K_0)K_2P_2]\right.$$
$$\left.+\frac{1}{k_2''}[1+(1+K_0)K_1P_1]+\frac{1}{k_0''}[1+K_1P_1+K_2P_2]\right\}.$$

L'équation des lenteurs se trouve ainsi explicitée en fonction des pressions partielles des constituants gazeux et des constantes d'équilibre et de vitesse des phénomènes partiels, lesquelles dépendent de la température.

Le mécanisme ci-dessus envisagé suppose l'existence d'interfaces oxyde-métal dont la création exige la formation de germes métalliques. La description morphologique du système à l'instant t peut être faite à l'aide du modèle le plus conforme à son mode d'évolution. Nous pouvons tenter de relier par exemple la xitesse v à la vitesse radiale de croissance d'un germe k_2 de Mampel [4]. Considérons un germe entouré du milieu aux dépens duquel il croît. Son volume à l'instant t est $V(t_0, t)=z[r(t_0, t)]^\lambda$, z, facteur de forme, $\lambda=1, 2, 3$ suivant qu'il est filiforme, plat ou compact. L'aire de l'interface est $S=\alpha[V(t_0, t)]^{2/3}$ (α, facteur de proportionnalité).

La vitesse de croissance du germe est

$$\frac{dq}{dt}=Sv=\alpha[V(t_0, t)]^{\frac{2}{3}}v,$$

q représente à l'instant t le nombre d'atomes-grammes du métal de volume atomique $\mathcal{V}$ qui ont pénétré dans le germe :

$$q=\frac{v(t_0, t)}{\mathcal{V}}=\frac{z[r(t_0, t)]^\lambda}{\mathcal{V}}$$

et

$$\frac{dq}{dt}=\frac{z\lambda[r(t_0, t)]^{\lambda-1}}{\mathcal{V}}\frac{dr}{dt}=\frac{z\lambda[r(t_0, t)]^{\lambda-1}}{\mathcal{V}}k_2.$$

On en déduit que pour un germe tridimensionnel, k_2 et v sont proportionnels :

$$k_2=\frac{\alpha\mathcal{V}}{3z^{\frac{1}{3}}}v.$$

Dans les expressions théoriques de Mampel, on pourra ainsi remplacer k_2 par $\mathcal{B}v$ ou $\mathcal{B}=\alpha\mathcal{V}/3z^{1/3}$.

Les conclusions qu'on tire de cette étude permettent de rendre compte d'un certain nombre d'observations expérimentales [(5), (6), (7)].

La vitesse de croissance apparaît comme proportionnelle au nombre de sites d'adsorption vacants au temps *t*. Elle s'annule lorsque

$$P(H_2O) = \frac{K_0 K_1}{K_2} P(H_2).$$

C'est l'inhibition totale.

L'existence d'éventuels gradients de pressions partielles le long des interfaces, que nous avons négligée, peut avoir pour effet d'augmenter l'inhibition. Ainsi doivent s'expliquer les effets d'épaisseur de couche ([6]).

On comprend également que d'autres réducteurs (hydrocarbures, carbone, etc.) peuvent, soit parce qu'ils sont adsorbés avec une faible mobilité, soit parce que leurs dimensions les empêche de pénétrer dans les interfaces oxyde-métal, se borner à donner naissance à de nombreux germes sur les surfaces extérieures, sans croissance importante et sans propagation de la réaction. Ces germes favorisent une réduction ultérieure par l'hydrogène.

On peut s'expliquer également le rôle d'impuretés métalliques ajoutées, soit par la création artificielle d'interfaces oxyde-métal, soit par une action catalytique sur la désorption de la vapeur d'eau.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) P. BARRET, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1388.
(2) P. BARRET, *Comptes rendus* 266, série C, 1968, p. 856.
(3) P. BARRET et Mme D. DELAFOSSE, *J. Chim. Phys.*, 1969 (sous presse).
(4) K. L. MAMPEL, *Z. Phys. Chem.*, A, 187, 1940, p. 43 et 235.
(5) L. C. DUFOUR, *Thèse de Doctorat d'État*, Dijon, 1965.
(6) W. VERHOEVEN et B. DELMON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3065.
(7) R. FRETY, *Thèse de Doctorat d'État*, Lyon, 1969.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences,*
6, *boulevard Gabriel*, 21-*Dijon, Côte-d'Or.*)

CATALYSE. — *Étude par spectrographie infrarouge des centres actifs pour l'isomérisation du butène-1 au contact de quelques tamis moléculaires.* Note (*) de MM. **Jean-François Tempère**, **Joël Kermarec** et **Boris Imelik**, présentée par M. Paul Laffitte.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons étudié l'activité catalytique pour l'isomérisation du butène-1 des tamis moléculaires X et Y contenant différents cations mono ou polyvalents. Nous avons montré que les centres actifs dans cette réaction ne sont pas directement liés avec la nature et le champ électrostatique du cation et nous avons émis l'hypothèse que l'acide protonique formé au cours de l'échange ou des lavages des échantillons est responsable de l'activité catalytique du solide. Dans le but de confirmer cette hypothèse, nous avons cherché des corrélations éventuelles entre l'activité catalytique de ces masses de contact et la nature des OH que nous avons étudiée par spectroscopie infrarouge. De nombreux auteurs [([2]) à ([5])] ont montré par cette technique l'existence d'hydroxyles à la surface des zéolites et précisé, soit l'emplacement des groupements OH dans le réseau cristallin [([6]), ([7])], soit la force de l'acidité des sites [([7]), ([8]), ([9])]. Nous avons étudié des tamis moléculaires traités thermiquement et contenant 1 % d'eau par rapport au solide anhydre.

TABLEAU I.

Zéolites.	θ (°C).	ν (cm⁻¹) de la bande infrarouge.
NaA	Inactive	–
KA	»	–
CaA	155	3 570
LiX	270	–
NaX	280	–
CsS	Inactive	3 580
CaX	165	3 600
MgX	155	3 600
HY	130	3 580
NaY	220	–
KY	Inactive	–
CsY	»	3 600
MgY	150	3 570
CeY	145	3 580

Le tableau I rassemble les valeurs des nombres d'onde des bandes d'absorption infrarouge ainsi que l'activité catalytique des solides étudiés. L'activité catalytique est mesurée dans un appareillage dynamique et est caractérisée par la température θ à laquelle on obtient un taux de conversion de 10 %.

Dans le domaine des vibrations de valence du groupement OH nous avons observé une bande située à 3 660 cm^{-1} présente dans tous les spectres des zéolites X et Y. Lorsque le cation associé est polyvalent, on observe en plus une bande d'absorption intense entre 3 610 et 3 570 cm^{-1}. Cette bande d'absorption n'est pas mise en évidence dans le cas de zéolites alcalines sauf pour CsX et CsY.

Si on effectue l'échange isotopique H_2-D_2 par D_2O à 25°C on constate que les protons correspondant à la bande à 3 610-3 570 cm^{-1} s'échangent beaucoup plus rapidement que ceux de la bande à 3 660 cm^{-1}. Cet échange préférentiel n'est cependant pas observé dans les cas des CsX et CsY ce qui laisse supposer que les protons de ces zéolites n'ont pas la même nature et les mêmes propriétés que ceux des zéolites contenant des cations polyvalents.

On peut constater que tous les catalyseurs actifs sont caractérisés par la présence de la bande d'absorption à 3 570-3 610 cm^{-1}, tandis que les masses de contact peu actives ou inactives en sont dépourvues (tableau I). Il semble donc qu'il y ait une corrélation entre la présence de cette bande et l'activité catalytique du solide. Cette hypothèse est étayée par le comportement des zéolites alcalins qui ont subi un lavage prolongé à l'eau distillée. A la suite d'un tel traitement certaines zéolites alcalines très peu actives ou inactives acquièrent une activité comparable à celle d'un MgY ou CaX par exemple (tableau II). Au cours d'un tel traitement une décationisation

TABLEAU II.

Zéolites.	θ_2 (°C).	ν (cm^{-1}) de la bande infrarouge.
NaA lavée	Inactive	–
LiX »	165	3 610
NaX »	195	3 610
NaY »	150	3 580

partielle se produit; c'est ainsi que le tamis NaX, par exemple, de formule chimique $AlO_2 . 1{,}18\text{-}SiO_2 . 0{,}96$ Na a, après lavage prolongé à l'eau distillée, la composition $AlO_2 . 1{,}18\text{-}SiO_2 . 0{,}88$ Na. En même temps que la décationisation se produit on observe l'apparition d'une bande d'absorption à 3 570 à 3 610 cm^{-1} ainsi qu'une activité catalytique très sensiblement accrue.

En conclusion, il semble que l'activité catalytique pour l'isomérisation du butène-1 des zéolites que nous avons étudiées est essentiellement liée à la présence du proton d'un hydroxyle responsable de la bande d'absorption infrarouge située dans le domaine 3 570-3 610 cm^{-1}. Ce proton,

qui s'échange préférentiellement avec D_2O par rapport aux autres protons dans le solide peut être introduit au cours des opérations d'échange d'un cation monovalent par un cation polyvalent ou lors du lavage à l'eau distillée des zéolites.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) J.-F. Tempère et B. Imelik, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1538.
(2) J. L. Carter, P. J. Lucchesi et D. J. C. Yates, *J. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 1385.
(3) H. W. Habgood, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 1764.
(4) J. B. Uytterhoeven, L. G. Christner et W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 2117.
(5) C. L. Angell et P. C. Schaffer, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3463.
(6) J. L. White, A. N. Jelli, J. M. André et J.-J. Fripiat, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 460.
(7) J. W. Ward, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 3106.
(8) T. R. Hughes et M. M. White, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 2192.
(9) B. V. Liengme et W. K. Hall, *Trans. Faraday Soc.*, 1966, p. 3229.

(Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CATALYSE ORGANIQUE — *Hydrogénation compétitive d'hydrocarbures éthyléniques à haute pression.* Note (*) de MM. **Raymond Maurel**, **Jean-François Mariotti** et **Jean-Claude Marquois**, transmise par M. Marcel Prettre.

On montre que la sélectivité dans l'hydrogénation d'un mélange d'hydrocarbures éthyléniques dépend de la pression d'hydrogène et on propose des hypothèses cinétiques permettant d'en rendre compte. Avec ces hypothèses, l'hydrogénation à haute pression permet de mesurer la vitesse d'adsorption des hydrocarbures sur le catalyseur.

Dans des publications antérieures [(1), (2)] nous avons montré que, au cours de l'hydrogénation d'un mélange de deux hydrocarbures éthyléniques A et B, le tracé de $\log(n_{0A}/n_A)$ en fonction de $\log(n_{0B}/n_B)$ donne une droite passant par l'origine, dont la pente R_{AB} mesure la réactivité relative de A par rapport à B.

Avec les hypothèses précédemment admises, R_{AB} doit être égal au rapport $k_A \lambda_A / k_B \lambda_B$ où k représente une constante de vitesse d'hydrogénation et λ une constante d'équilibre d'adsorption selon l'équation de Langmuir.

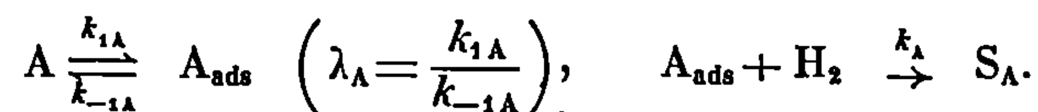
En conséquence R_{AB} doit être indépendant de nombreux paramètres expérimentaux tels que la quantité de catalyseur, son état d'activité ou d'encrassement, la composition du mélange d'oléfines et sa concentration, etc. Toutes ces particularités ont déjà été vérifiées. Il restait à montrer que R_{AB} était indépendant de la pression d'hydrogène comme l'exige l'expression ci-dessus.

Dans ce but nous avons réalisé des hydrogénations compétitives sous pression au moyen d'un autoclave de 300 cm³, muni d'un agitateur rotatif interne à transmission magnétique, auquel nous avons adapté un tube plongeur afin de pouvoir faire des prélèvements de liquide en cours d'expérience. On y introduit 90 cm³ d'alcool absolu, 2 cm³ environ du mélange d'oléfines à étudier (ici cyclohexène et méthyl-1 cyclopentène), et 0,1 à 0,3 g de catalyseur (dans ce cas, platine d'Adams sur silice à 5,90 %). A l'instant zéro, l'autoclave est rempli d'hydrogène à la pression voulue. Pour les expériences à faible pression on a utilisé un mélange azote-hydrogène à 10 % d'hydrogène.

Quelle que soit la pression, le tracé de $\log(n_{0A}/n_A)$ en fonction de $\log(n_{0B}/n_B)$ conduit à une droite passant par l'origine. Mais contrairement à l'attente, la pente de cette droite varie nettement avec la pression, comme le montre la figure ci-après.

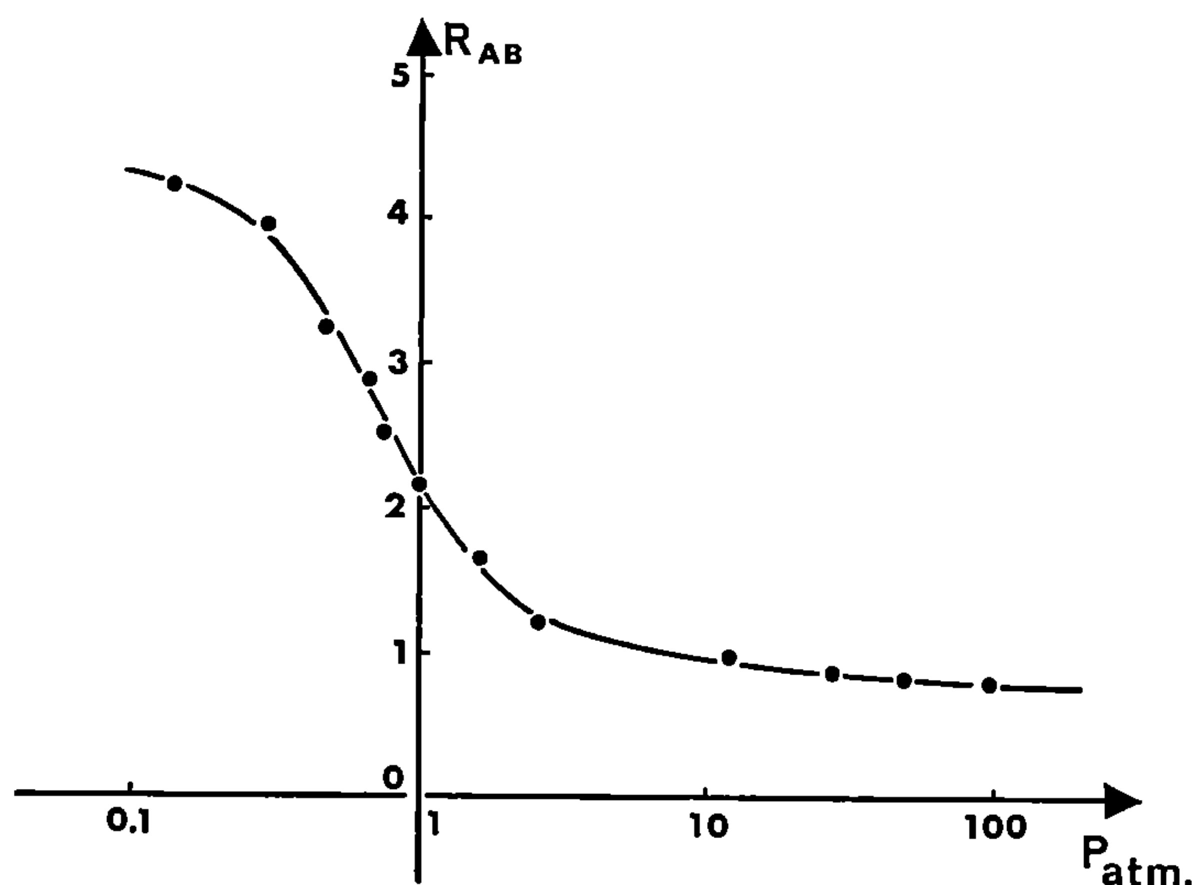
On peut rendre compte de cette variation en modifiant légèrement les hypothèses cinétiques précédentes. La réaction peut s'interpréter selon le

schéma réactionnel suivant :



$$A \underset{k_{-1A}}{\overset{k_{1A}}{\rightleftharpoons}} A_{ads} \quad \left(\lambda_A = \frac{k_{1A}}{k_{-1A}}\right), \qquad A_{ads} + H_2 \overset{k_A}{\rightarrow} S_A.$$

On avait admis que l'équilibre d'adsorption était atteint et que la réaction d'hydrogénation constituait l'étape lente. Or la vitesse de cette réaction croît avec la pression d'hydrogène tandis que l'adsorption n'en dépend



Variations du rapport de réactivité
en fonction de la pression d'hydrogène.
A : cyclohexène; B : méthyl-1 cyclopentène.

pas. On peut donc admettre qu'à haute pression c'est la réaction d'adsorption qui limite la vitesse :

$$-\frac{dn_A}{dt} = k_{1A} S(1 - \theta)\, n_A,$$

n_A, nombre de moles de l'oléfines A; $S(1 - \theta)$, surface libre du catalyseur, ce qui entraîne pour l'hydrogénation compétitive

$$\frac{dn_A}{dn_B} = \frac{k_{1A}}{k_{1B}} \frac{n_A}{n_B}.$$

On obtient alors

$$\frac{1}{k_{1A}} \log \frac{n_{0A}}{n_A} = \frac{1}{k_{1B}} \log \frac{n_{0B}}{n_B}.$$

Ainsi s'expliquerait que la loi cinétique soit toujours de la même forme mais que la pente de la droite n'ait pas la même valeur à basse pression et à haute pression car elle n'a pas la même signification : à basse pression elle donnerait comme nous l'avons déjà admis le rapport des produits $k\lambda$ et, à haute pression, le rapport des constantes de vitesse d'adsorption k_1.

Si ces hypothèses sont confirmées, on aura ainsi le moyen par des mesures à haute et à basse pressions de mesurer séparément, au moins en valeur relative :

— la constante de vitesse d'hydrogénation k;
— la constante d'équilibre d'adsorption λ;
— la constante de vitesse d'adsorption k_1;
— la constante de vitesse de désorption $k_{-1} = \lambda/_{k_1}$.

D'autre part la courbe des variations de R en fonction de la pression permet de distinguer une région de basse pression où l'étape cinétiquement limitante est la réaction superficielle et une région de haute pression où la vitesse est réglée par l'adsorption alors que le choix entre ces deux hypothèses cinétiques était jusque-là difficile [([3]), ([4])]. Dans le cas étudié ici, la figure montre que l'on doit retenir la première hypothèse pour des des pressions inférieures à 0,25 atm et la seconde pour des pressions supérieures à 5 atm.

(*) Séance du 30 juin 1969.

([1]) R. Maurel, J. M. Elene, J. F. Mariotti et J. Tellier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 599.
([2]) R. Maurel et J. Tellier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4191.
([3]) A. S. Hussey, G. W. Keulks, G. P. Nowack et R. H. Baker, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 610.
([4]) A. S. Hussey, R. H. Baker et G. W. Keulks, *J. Catalysis*, 10, 1968, p. 258.

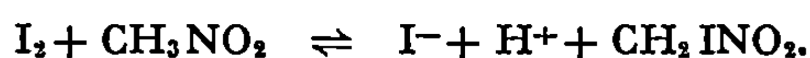
(Groupe de Recherches sur la Catalyse en Chimie organique, Université de Poitiers, 86-Poitiers, Vienne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Action de l'iode sur le nitrométhane. Étude électrochimique de l'iodonitrométhane.* Note (*) de Mlle SUZANNE TRIBALAT et M. MARCEL GRALL, présentée par M. Georges Champetier.

En faisant agir l'iode sur le nitrométhane en présence d'eau, on peut obtenir le monoiodonitrométhane. Nous avons déterminé son pK (7,4), d'abord par pHmétrie puis en suivant, en fonction du pH, la hauteur de sa vague de réduction sur électrode de platine et réalisé par ailleurs son dosage coulométrique. Le mécanisme de la réduction est discuté. La base $CHINO_2^-$, non réductible sur platine, le serait sur mercure, après le nitrométhane.

En essayant de remplacer le nitrobenzène par le nitrométhane comme solvant extracteur des paires d'ions formés par les anions complexes de l'iode $(I_n)^-$ et les cations alcalins [1], nous avons constaté que l'iode en solution dans le nitrométhane saturé d'eau n'est pas stable : agitée avec de l'eau, la solution se décolore lentement; la réaction est beaucoup plus rapide en présence d'une base.

D'après les dosages de l'iode disparu et des ions I^- et H^+ formés, il se produit la réaction globale suivante — ceci avec l'hypothèse d'une monosubstitution



$$I_2 + CH_3NO_2 \rightleftharpoons I^- + H^+ + CH_2INO_2.$$

La réaction est facilitée en présence d'une base qui capte non seulement le proton libéré, mais aussi celui d'une certaine fraction du nitrométhane, donnant ainsi naissance à la base $CH_2NO_2^-$. Celle-ci, ou l' « aciforme » (acide nitronique) en provenant, $H_2C{=}NO(OH)$, serait l'espèce réagissant avec l'iode.

Le spectre d'absorption de l'iodonitrométhane dans le nitrométhane présente un maximum d'absorption à 350 mμ, ce qui permet le dosage dans certaines conditions.

De son mélange avec le nitrométhane, nous n'avons d'abord pas séparé l'iodonitrométhane pur [qui, d'après un Mémoire ancien, serait un liquide jaune instable [2]] — justement en raison de son instabilité. Mais nous avons réussi à préparer une solution $\sim$ 9 N en iodonitrométhane et $\sim$ 4,5 N en nitrométhane. Tout récemment, nous venons d'obtenir l'iodonitrométhane pur.

Grâce à M. Basselier, le spectre en R. M. N. de cette solution plus riche en iodonitrométhane qu'en nitrométhane, a pu être pris. D'après ce spectre, le dérivé iodé formé serait bien encore le monoiodé, accompagné cependant d'environ 10 % de dérivé diiodé.

Pour atteindre, par voie chimique, le nombre d'atomes d'iode substitués, il faut compléter les dosages indiqués plus haut par celui du nitrométhane disparu ou du dérivé iodé formé (*voir* ci-dessous).

Dans tout ce qui suit, nous considérerons des préparations de mono-iodonitrométhane dans le nitrométhane exemptes d'iode et dans lesquelles la proportion d'autres dérivés est négligeable.

Nous avons tracé les courbes de neutralisation par la soude. Comme on pouvait s'y attendre, en raison de la présence du substituant attracteur d'électrons, le dérivé iodé est plus acide que le nitrométhane. Nous avons trouvé $pK_A \sim 7{,}4$ à force ionique 0,2 à 1 (celui du nitrométhane est 10,2). Le dosage du mélange des deux acides est donc possible, quoique peu précis, si les concentrations sont suffisantes. La neutralisation est lente pour l'iodonitrométhane comme pour le nitrométhane; elle doit avoir lieu par l'intermédiaire de l' « aciforme » tautomère, $IHC = NO(OH)$, présente en faible proportion, mais plus acide que le constituant majeur IH_2C-NO_2, la base correspondante, stabilisée par résonance, étant la même pour les deux acides.

Nous avons ensuite étudié le comportement électrochimique de l'iodo-nitrométhane et du nitrométhane en solution aqueuse ($NaClO_4$, 10^{-1} M; tampon, 5.10^{-2} M, avec éventuellement 10 % de méthanol dont la présence ne modifie pas les résultats).

Plusieurs électrodes ont été utilisées. Sur platine poli, on n'observe pas le palier de diffusion du nitrométhane. L'iodonitrométhane, lui, présente une vague de réduction avant celle des acides des mélanges tampons utilisés, dont la hauteur, proportionnelle à la concentration, varie avec le pH; constante pour $pH \leq 5$, la hauteur diminue en milieu alcalin.

Si seule la forme acide est électroactive, on doit retrouver le pK_A de l'iodonitrométhane en déterminant, à chaque pH, la concentration de l'acide, d'après le rapport $i_d/(i_d)_{max} = (\text{acide})/(\text{acide}) + (\text{base})$.

Nous avons bien ainsi retrouvé la valeur du pK précédemment déterminé par pHmétrie (les résultats sont plus précis si l'électrode est platinée). Il n'y a donc pas d'effet cinétique sensible pour la concentration des mélanges tampons utilisés; la formation chimique de CH_2INO_2 à partir de sa base et de l'acide du tampon est trop lente pour intervenir à l'électrode. Pour cette même raison l'espèce active ne serait pas l'aciforme mais le constituant majeur nitro.

Nous avons effectué, sur platine poli, des coulométries de CH_2INO_2 à potentiel constant, sur le palier de la vague, en milieu tampon acétique. La mesure de la quantité d'électricité consommée et le dosage des composés mis en jeu dans la réaction nous ont permis de montrer que la réaction globale de réduction est la suivante :



$$CH_2INO_2 + H^+ + 2e \rightarrow CH_3NO_2 + I^-.$$

Nous avons aussi tracé les courbes $i = f(E)$ avec une électrode de platine platiné. Lorsque le pH est ≥ 5, l'allure des courbes est la même qu'avec le platine poli : on observe une seule vague avant la réduction des acides : Mais à $pH \leq 3$, il apparaît, après cette première vague, une deuxième

vague assez mal définie, dont le potentiel de demi-vague $E_{1/2}$ croît quand le pH diminue, alors que $E_{1/2}$ de la première vague ne varie pratiquement pas avec le pH (de 1,5 à 9), tout en étant plus positif quand l'électrode est platinée ($\sim + 0,200$ V au lieu de $\sim - 0,100$ V/E. C. S.). La première vague ne correspond pas à la réaction globale (1) dont le $E_{1/2}$ varierait avec le pH et aussi avec (I^-) et (CH_3NO_2) si cette réaction était assez rapide. De telles variations n'ont pas été observées. D'autre part, il n'apparaît pas de vague d'oxydation, autre que celle de I^-, dans un mélange CH_3NO_2 et I^-.

La comparaison de la hauteur de cette vague avec celle de la réduction de l'acide acétique sur la même électrode et la forme de la courbe $i = f(t)$ au cours de la coulométrie, nous a conduit à supposer que la réaction globale (1) met en jeu une première étape électrochimique rapide de fixation d'un seul électron par CH_2INO_2, le composé formé régénérant ensuite l'iodonitrométhane électroactif par une réaction chimique lente. Nous avons envisagé les deux hypothèses suivantes :

1° La réaction à l'électrode est



$$2\,[CH_2INO_2 + e \rightleftharpoons CH_2NO_2^- + 0,5\,I_2],$$

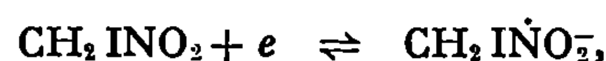
suivie des réactions lentes :



$$CH_2NO_2^- + I_2 \rightarrow CH_2INO_2 + I^- \quad \text{et} \quad CH_2NO_2^- + H^+(HA) \rightarrow CH_3NO_2.$$

Cette hypothèse, suggérée par la formation transitoire de l'iode au cours de la réduction chimique de CH_2INO_2 par un réducteur tel que SO_2, ne peut être retenue car l'iode, plus électroactif que CH_2INO_2 ($E_{1/2} \sim 0,4$ V/E. C. S.), devrait être réduit à l'électrode avant de réagir chimiquement.

2° Une simple addition de l'électron :



$$CH_2INO_2 + e \rightleftharpoons CH_2I\dot{N}O_2^-,$$

suivie d'une dismutation lente du radical écrite globalement :



$$H^+ + 2CH_2I\dot{N}O_2^- \rightarrow CH_2INO_2 + CH_3NO_2 + I^-.$$

Ce mécanisme paraît plus vraisemblable. Dans les meilleures conditions, la réduction est rapide : la pente de la droite $E = f[\log (i_d - i)/i]$ est alors 0,06.

A l'électrode à gouttes de mercure, on sait que le nitrométhane est réductible; nous avons constaté que la vague diminue en milieu alcalin sans intervention d'un effet cinétique ($i_d = i_{max}/2$ pour pH $= pK_A$). Nous avons donc dosé le nitrométhane par polarographie vers pH 5.

Nous avons commencé l'étude de la réduction électrochimique de l'iodonitrométhane sur mercure mais l'action réductrice de ce métal est perturbante en milieu acide. Le fait nouveau, avec l'électrode à gouttes de mercure, est l'apparition en milieu alcalin, après la vague du nitrométhane,

d'une autre vague dont la hauteur diminue quand le pH diminue, tandis que le $E_{1/2}$ (— 1,20 V à pH 8,5) paraît également sensible à l'influence du pH. Cette vague, non observable sur platine, pourrait être due à la réduction lente de la base $CHINO_2^-$ suivant le même mécanisme que dans le cas de l'acide, mais avec intervention d'un proton.

En conclusion, nous remarquons, d'après les résultats précédents, que le comportement électrochimique de l'iodonitrométhane est différent de celui des dérivés chloré et chromé étudiés récemment par Armand à l'électrode à gouttes de mercure ([3]).

(*) Séance du 7 juillet 1969.

([1]) S. Tribalat et M. Grall, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 399.

([2]) Costin D. Nenitzesch et Dimitrie A. Isacescu, *Chem. Ber*, 63 B, 1930, n° 2, p. 484-496.

([3]) J. Armand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 543.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mise en évidence par les radio-isotopes de l'hérédité structurale au cours des transformations au refroidissement des alliages fer-nickel de teneurs inférieures à 20 % en nickel.* Note (*) de MM. **Emmanuel Jolles**, **Marc Aucouturier** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les nombreuses études sur les alliages Fe-Ni [*voir* (1)] distinguent, pour les teneurs inférieures à 20 % en poids de nickel, deux modes de transformation possibles lors du refroidissement depuis le domaine γ, chacun étant associé à une structure micrographique donnée [(2) à (5)] : la diffusion à courte distance qui donne naissance à une structure appelée « massive équiaxe α » et le mécanisme martensitique qui aboutit à une « martensite massive » en relation cristallographique avec la phase mère γ. Dans les limites des vitesses de refroidissement courantes (de 300°C/h à 50°C/s), ce qui est le cas de celles utilisées ici, on admet généralement que les structures massives α apparaissent pour les alliages de teneur inférieure à 6 % alors que les structures martensitiques massives sont le fait des alliages de teneur supérieure à 10 %. La température d'austénitisation et la présence d'impuretés en insertion, comme le carbone, peuvent avoir une influence sur la nature des transformations [(3), (6), (7)]. Enfin, les auteurs précisent qu'il y a relation cristallographique entre la phase mère γ et la structure martensitique « massive » alors qu'il n'y a pas d'hérédité structurale entre la phase-mère et la structure massive α, dans la mesure où, dans ce cas, les joints de grains de la phase mère ne conditionnent pas la formation et la croissance des grains de la phase de basse température.

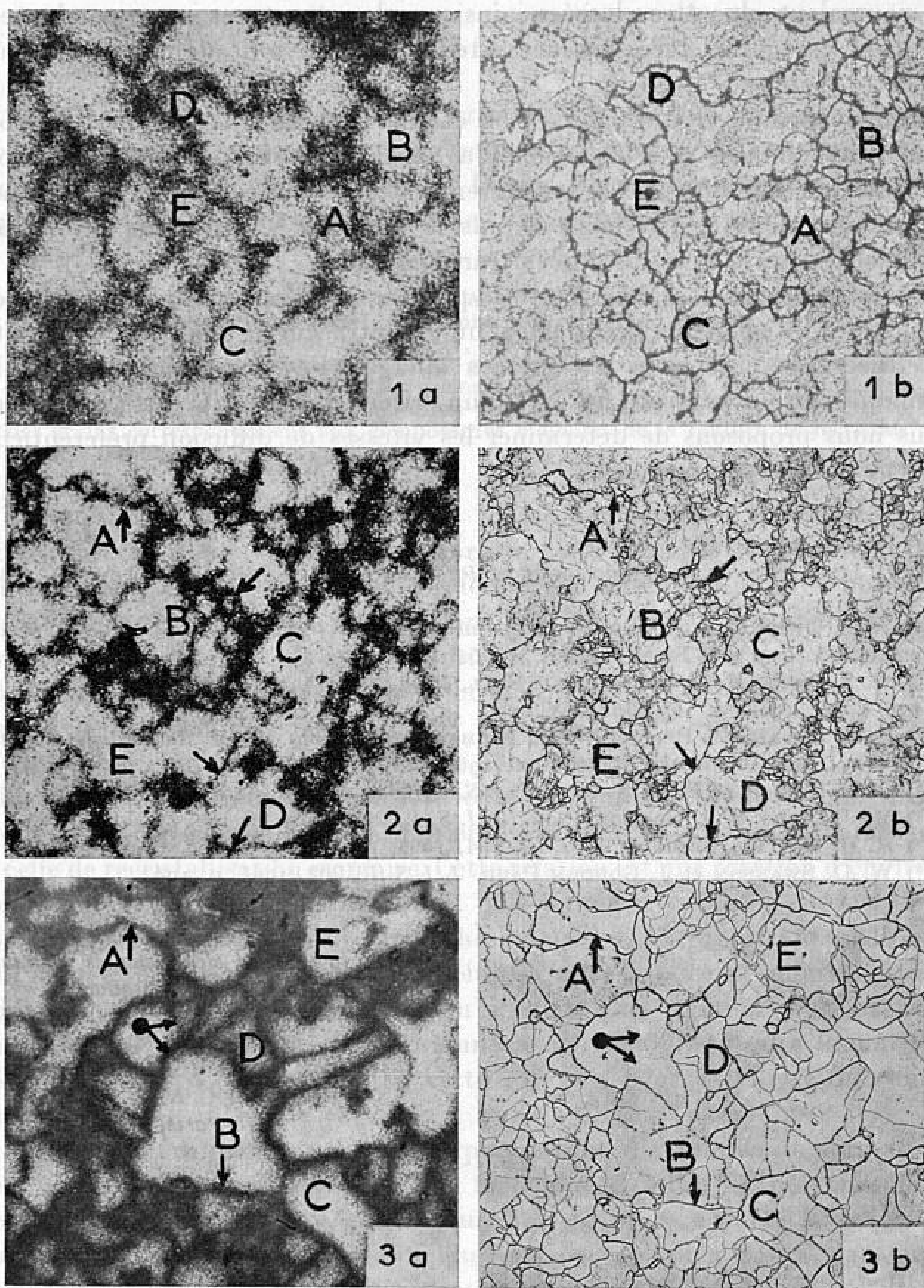
L'hérédité structurale s'avère donc comme pouvant être un critère susceptible de donner des indications sur la nature des transformations au refroidissement depuis γ, ainsi que des structures auxquelles elles donnent naissance, dans les alliages Fe-Ni à teneur variable. Partant de là, nous avons étudié l'hérédité dans les alliages Fe-Ni par la méthode autoradiographique : les joints de grains de la phase γ sont « marqués » grâce à la diffusion intergranulaire d'un radio-isotope au cours d'un maintien en γ; on compare ensuite le réseau de joints γ révélé par autoradiographie à la structure à la température ambiante révélée par attaque chimique. Les avantages de cette méthode sur les observations d'attaque thermique sont : d'une part, de minimiser les effets de surface, les observations étant faites dans la masse de l'échantillon; d'autre part de fournir des indications plus précises sur la nature des interfaces, en raison de la grande sensibilité de la diffusion vis-à-vis de l'énergie des interfaces; enfin, d'effectuer les observations sur une même surface.

Les échantillons à 2, 5, 7, 9, 11, 13, 15 et 20 % en poids de nickel, sont obtenus par frittage de poudres ex-carbonyles (impuretés principales : carbone, 0,01 %; oxygène, 0,01 %; soufre, 0,001 %) suivi de laminages et recuits successifs sous hydrogène. Une fine couche de radiotraceur est déposée sur la surface polie : soit ^{59}Fe par électrolyse, soit ^{35}S par évaporation sous vide à 500°C. ^{35}S présente par rapport à ^{59}Fe deux avantages : d'une part, la vitesse de diffusion est plus grande ce qui autorise des abrasions plus profondes (50 à 200 μ) pour des temps de traitements courts (effets de surface minimisés); d'autre part, le pouvoir de résolution des autoradiographies est meilleur. L'introduction du soufre dans l'alliage peut toutefois perturber les processus de transformation mais cet effet est négligeable compte tenu de la très faible quantité de soufre introduite. Le traitement de diffusion est effectué en tube de silice scellé sous atmosphère d'argon à 950°C, pendant 50 h en présence de ^{59}Fe, 1 h en présence de ^{35}S. Les échantillons sont refroidis selon trois modes : au four, à l'air, dans la neige carbonique (respectivement environ : 300°C/h; 4 000°C/h; 50°C/s). On élimine par abrasion l'épaisseur de l'échantillon intéressée par la diffusion en volume et l'activité de l'échantillon est contrôlée par comptage du rayonnement du radiotraceur. L'épaisseur enlevée est mesurée par pesée. La structure à la température ambiante est mise en évidence, après abrasion, par attaque chimique au nital à 4 %. L'autoradiographie, obtenue par mise en contact de la surface avec une émulsion à grand contraste (« Lumilith »), révèle les anciens joints de grains γ.

Les résultats obtenus peuvent se résumer dans les observations suivantes : pour les alliages à forte teneur en nickel (20, 15, 13 et 11), les interfaces fortement marqués par l'attaque chimique épousent exactement les contours des grains γ révélés par l'autoradiographie (*fig.* 1 *a* et 1 *b*). Cette correspondance devient de moins en moins nette dans les échantillons à teneur en nickel décroissante à partir de 9 % (*fig.* 2 *a* et 2 *b*). Néanmoins, même dans l'alliage à la teneur en nickel minimale (2 %), les contours des grains α, révélés par l'attaque chimique, épousent en partie les joints de grains γ (*fig.* 3 *a* et 3 *b*).

Les trois vitesses de refroidissement mises en œuvre n'ont pas d'influence sur la nature des observations faites; elles sont d'ailleurs sans commune mesure avec la vitesse de 15 000°C/s nécessaire par exemple pour former une structure martensitique massive dans un alliage à 7 % de nickel ([8]). Ajoutons, compte tenu du rôle joué par les éléments d'insertion dans les transformations étudiées ([3]), que cette étude s'applique à des alliages Fe-Ni contenant du carbone en quantité certes faible, mais non négligeable.

L'hérédité complète entre la phase γ et la structure de refroidissement observée pour les teneurs supérieures à 10 % de nickel est en accord avec les travaux antérieurs. Par contre, le fait qu'il y ait une certaine hérédité, *même pour les faibles teneurs en nickel*, apparaît comme une constatation susceptible de préciser les mécanismes de transformations envisagées, qui



Autoradiographie (*a*) et micrographie (*b*) de la même plage
après un maintien de 50 h à 950°C en présence de ^{59}Fe,
suivi d'un refroidissement lent.

Fig. 1 *a* et 1 *b*. — Alliage Fe-15 % Ni; abrasion de 16 μ (G × 60).

Fig. 2 *a* et 2 *b*. — Alliage Fe-9 % Ni; abrasion de 21 μ (G × 40).

Fig. 3 *a* et 3 *b*. — Alliage Fe-2 % Ni; abrasion de 38 μ (G × 40).

[Le réseau fin (⚲) de la figure 3 *b* correspond aux anciens joints γ.

ne pourraient plus être classées, ainsi que les structures correspondantes, en deux catégories bien distinctes telles qu'elles sont définies au début de cette Note.

Pour la gamme des alliages Fe-Ni étudiés et pour une vitesse de refroidissement donnée, il est permis d'avancer l'hypothèse d'une évolution continue en fonction de la teneur en nickel des mécanismes des transformations au refroidissement depuis le domaine γ, ainsi que des structures observées à la suite de ces transformations.

Nous avons pu confirmer cette hypothèse par l'observation des phénomènes de diffusion préférentielle d'un radiotraceur le long des différents interfaces présents dans les mêmes alliages Fe-Ni refroidis depuis le domaine γ. Pour préciser, à l'aide d'un critère quantitatif, cette évolution, nous nous proposons de déterminer les vitesses de diffusion préférentielle du ^{35}S dans ces interfaces.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) L. Habraken et M. Economopulos, *Pub. de l'Univ. de Liège, Fac. Appl.*, 8, 1968 p. 21.

(2) W. S. Owen et E. A. Wilson, *Physical properties of martensite and bainite*, Spécia report nº 93, Iron and Steel Institut., p. 54.

(3) W. S. Owen, E. A. Wilson et T. Bell, *High Strength Materials* [*Proc. 2nd Berkeley Intern. Conf.*, 1965, p. 167 (John Wiley)].

(4) R. G. Bryans, T. Bell et W. M. Thomas, *Intern. Conf. on the Mechanism of Phase Transform.*, Inst. of Metals, Manchester, 1968.

(5) G. R. Speich et P. R. Swann, *J. I. S. I.*, 203, 1965, p. 480.

(6) M. J. Bibby et J. Gordon Parr, *J. I. S. I.*, 202, 1964, p. 100.

(7) R. B. G. Yeo, *Trans A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 1222.

(8) W. D. Swanson et J. Gordon Parr, *J. I. S. I.*, 202, 1964, p. 104.

(*Laboratoire de Métallurgie
de la Faculté des Sciences d'Orsay,
91-Orsay, Essonnes*
et *Centre de Recherches métallurgiques
de l'École des Mines,*
60, *boulevard Saint-Michel,
associé au C. N. R. S. nº* 78,
75-*Paris,* 6e.)

MÉTALLURGIE. — *Relations entre les textures de recristallisation primaire de monocristaux de fer laminés puis recuits et les textures de recristallisation du fer polycristallin.* Note (*) de MM. **Daniel Pollnow** et **Richard Penelle**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude comparative des figures de pôles de monocristaux de fer laminés puis recuits a montré que la théorie de la croissance sélective proposée par Beck est la mieux adaptée à nos résultats; en outre, cette étude nous a amenés à penser que dans le cas d'une tôle polycristalline les germes de recristallisation qui prennent naissance à l'aplomb des joints de grains seraient à l'origine des composantes majeures de la texture de recristallisation primaire alors que ceux issus du centre des grains correspondraient aux composantes majeures de la texture de recristallisation secondaire.

Lorsqu'un métal écroui est recuit à une température suffisante pour recristalliser, les nouveaux grains formés sont parfaits et possèdent en général une texture d'orientation préférentielle différente de celle obtenue après déformation. Deux théories ont été avancées pour expliquer la formation des textures de recristallisation primaire : celle de la germination orientée proposée par Burgers et Louwerse [1], et celle de la croissance sélective proposée par Beck [2].

Quelle que soit la théorie adoptée pour décrire les textures de recristallisation des métaux de structure cubique centrée, il est actuellement prouvé qu'il existe une relation d'orientation entre la texture de laminage et celle de recristallisation primaire. Cette relation est une rotation d'environ 30° autour d'un pôle $\langle 110 \rangle$ ou d'un pôle situé entre $\langle 112 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$ [3]. Ibe et Lücke [4], à l'appui de l'hypothèse de Beck, ont montré dans le cas de l'alliage fer-silicium à 3 % de silicium, que la vitesse de migration des joints de grains est maximale lorsqu'il existe une relation d'orientation de 30° autour d'un axe $\langle 110 \rangle$ commun au nouveau cristal et à la matrice déformée; selon Cline et Hu [5], cette rotation peut atteindre 35° dans certains cas.

Afin de déterminer le mécanisme permettant d'expliquer la formation des textures de recristallisation du fer monocristallin et polycristallin, des monocristaux préparés par écrouissage critique, ont été laminés de 80 %, à la température ambiante puis recuits 30 mn à 840°C dans une atmosphère d'argon pur. Les orientations préférentielles des échantillons recristallisés ont été déterminées par diffraction des rayons X à l'aide de la méthode de Schulz en réflexion.

Résultats expérimentaux. — La superposition des orientations finales des monocristaux de fer laminés nous a permis de retrouver les composantes principales de la texture de laminage du fer polycristallin soit : (001) [110]; $(\bar{1}12)$ [110] et $(\bar{1}11)$ [211].

Les textures de recristallisation primaire de ces monocristaux recuits après laminage sont les suivantes ([7]) :

— *Textures de recristallisation des monocristaux d'orientation proche de* (001) [110] *après laminage :*

L'orientation de chaque échantillon recristallisé est reliée à celle du monocristal laminé correspondant par une rotation de 30° environ, autour d'axes voisins de la zone $[\bar{1}11]$ et répartis entre les pôles $[0\bar{1}1]$ et [101] de cette zone d'une projection stéréographique standard (001). Les pôles des plans parallèles au plan de laminage et les directions parallèles à la direction de laminage sont respectivement situés à environ 20° du pôle (001) et 20° de [010], $[\bar{1}00]$ et $[0\bar{1}0]$; la texture de recristallisation primaire peut donc s'écrire : $\{114 \rightarrow 014\}$, $\langle 225 \rightarrow 115 \rangle$.

— *Textures de recristallisation des monocristaux d'orientation proche de* $(\bar{1}12)$ [110] *après laminage :*

L'orientation de chaque échantillon recristallisé se déduit de celle du monocristal laminé correspondant par une rotation de 30° autour d'un axe situé entre des pôles du type $\langle 112 \rangle$ et $\langle 110 \rangle$. Il est ainsi possible de distinguer cinq composantes principales :

(1) $(001 \rightarrow \bar{1}\bar{1}4 \rightarrow \bar{1}03 \rightarrow \bar{1}14)$ $[161 \rightarrow 010 \rightarrow \bar{1}\bar{6}1 \rightarrow \bar{2}\bar{7}0]$;

(2) $(\bar{1}02 \rightarrow \bar{4}05 \rightarrow \bar{4}\bar{1}6)$ $[261 \rightarrow 252 \rightarrow 232]$;

(3) $(023 \rightarrow 146)$ $[\bar{7}\bar{2}1 \rightarrow \bar{5}22]$;

(4) $(001 \rightarrow \bar{1}14)$ [110].

Cette orientation est reliée à $(\bar{1}12)$ [110] par une rotation de 35° autour de la direction de laminage et est la seule qui corresponde à l'une des composantes principales de la texture de recristallisation d'une tôle polycristalline.

(5) (011) $[\bar{2}\bar{3}2 \rightarrow \bar{1}\bar{2}2]$.

— *Textures de recristallisation des monocristaux d'orientation proche de* $(\bar{1}11)$ [211] *après laminage :*

Les grains de recristallisation sont d'orientation très proche de (011) [100], ce qui correspond à une rotation de 35° autour de l'axe $[0\bar{1}1]$. Ce résultat est en accord avec des observations faites sur des monocristaux d'alliages fer-silicium [([8]), ([9])]. Notons que l'orientation (011) [100] correspond à la composante majeure des textures de recristallisation secondaire et tertiaire d'une tôle polycristalline de fer [([10]), ([11])]. De plus, comme Hibbard et Tully ([12]) l'ont montré, la vitesse de recristallisation des cristaux $\{111\}$ $\langle 112 \rangle$ est très élevée par rapport à celle des autres orientations.

Discussion. — Ces résultats expérimentaux amènent les remarques suivantes :

— L'orientation des nouveaux grains de recristallisation se déduit de celle du monocristal laminé par une rotation d'environ 30° autour d'un axe commun ⟨110⟩ ou ⟨112⟩.

— La simple superposition des différentes orientations obtenues par recristallisation des monocristaux laminés, ne permet pas de retrouver les diverses composantes de la texture de recristallisation d'une tôle polycristalline comme c'est le cas pour la texture de laminage.

— Aucune des orientations des grains de recristallisation ne préexiste dans le métal déformé comme le suppose la théorie de la germination orientée. Des études portant sur des métaux de structure cubique face centrée (cuivre et aluminium) ont conduit leurs auteurs à cette même constatation [([13]), ([14])]. La théorie de la croissance sélective formulée par Beck semble donc la mieux adaptée pour interpréter nos résultats.

A partir des conclusions relatives aux monocristaux, il est possible d'avancer l'hypothèse suivante quant à l'origine respective des textures de recristallisation primaire et secondaire du fer polycristallin :

La concordance observée entre les textures de laminage d'une tôle polycristalline et la superposition des textures de laminage des monocristaux ([6]) tend à montrer que le centre de chaque grain d'une tôle polycristalline se déforme à la limite comme un monocristal (glissement simple ou double), alors que seule une zone *restreinte* proche des joints de grains est le siège de phénomènes complexes (glissement multiple dû à la cohésion intergranulaire). Lorsqu'un polycristal laminé subit un recuit de recristallisation, le taux de germination est très élevé dans la zone de fortes contraintes située au voisinage des joints de grains. La majorité des germes n'apparaissent donc pas au centre des grains dont le comportement vis-à-vis de la déformation plastique est analogue à celui d'un monocristal. Il est alors compréhensible de ne pas retrouver les composantes majeures de la texture de recristallisation primaire des polycristaux par simple superposition des textures de monocristaux.

Cependant, en raison de la vitesse de recristallisation élevée des grains $(\bar{1}11)$ [211], un certain nombre de cristaux (011) [100] peuvent prendre naissance au centre de ces grains. Les cristaux ainsi formés, pourront se développer par recuit ultérieur aux dépens des grains des composantes majeures de la texture de recristallisation primaire.

En d'autres termes, nous suggérons que les cristaux des composantes majeures de la texture de recristallisation primaire proviendraient de germes prenant naissance aux joints de grains d'une tôle polycristalline laminée, puis recuite, alors que les cristaux donnant naissance aux textures de recristallisation secondaire et tertiaire seraient issus du centre des grains de la tôle polycristalline.

(*) Séance du 30 juin 1969.

([1]) W. G. Burgers et P. C. Louwerse, *Z. Physik*, 61, 1931, p. 605.

([2]) P. A. Beck, *Trans. A. I. M. E.*, 191, 1951, p. 475.
([3]) T. Taoka, S. Takeuchi et E. Furubayashi, *Trans. A. I. M. E.*, 239, 1967, p. 13.
([4]) G. Ibe et K. Lücke, *Recrystallization, grain growth and textures*, Seminar of A. S. M., octobre 1965, Chapman et Hall, 1966, p. 434.
([5]) R. S. Cline et H. Hu, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 57.
([6]) R. Penelle et P. Lacombe, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 443.
([7]) R. Penelle et P. Lacombe, *Textures in Research and Practice*, Int. Symp. (octobre 1968), Springer-Verlag, 1969, p. 259.
([8]) Yu-Avramov, B. V. Molotilov, G. Naumann et N. M. Samarina, *Fisika Metallov i Metallovedenie*, 21 (5), 1966, p. 740.
([9]) C. G. Dunn et P. K. Koh, *Trans. A. I. M. E.*, 206, 1956, p. 1017.
([10]) R. Guilhaume, M. Sternberg et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 904.
([11]) P. Coulomb, *Thèse*, Paris, 1960, série A, n° 4271.
([12]) W. R. Hibbard Jr et W. R. Tully, *Trans. A. I. M. E.*, 221, 1961, p. 336.
([13]) F. Haessner, U. Jakubowski et M. Wilkens, *Physica Status Solidi*, 7, 1964, p. 701.
([14]) A. Merlini et A. Guinier, *Symposium de Métallurgie spéciale*, Éd. C. E. N. de Saclay et P. U. F., Paris, 1957, p. 73.

(*Centre de Recherches métallurgiques
de l'École des Mines de Paris,
Laboratoire associé
au C. N. R. S. n° 78,
60, boulevard Saint-Michel,
75-Paris, 6e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Propriétés superficielles de solutions d'alcools aliphatiques dans l'hydrazine anhydre.* Note (*) de MM. **Michel-Louis Bernard** et **Jean-Claude Goudeau**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les tensions superficielles de solutions diluées dans l'hydrazine anhydre des alcools suivants : méthanol, éthanol, *n*-propanol, *n*-butanol et *n*-pentanol ont été mesurées. Des renseignements relatifs à la nature de la couche superficielle ont été déduits. Les résultats sont comparés à ceux obtenus dans l'eau comme solvant.

L'hydrazine utilisée était de l'hydrazine pure à 99,9 % ± 0,2 % préparée par distillation de l'hydrate d'hydrazine à l'aide de chaux vive ([1]). Les tensions superficielles ont été mesurées à l'aide du stalagmomètre de Traube à la température de 20°C.

En dehors du *n*-pentanol, ces alcools modifient peu les tensions superficielles de l'hydrazine. On remarquera dans le tableau ci-joint que les abaissements de tension superficielle observés dans l'hydrazine sont inférieurs à ceux observés dans l'eau.

Les activités capillaires définies par l'expression $(d\gamma/dc)_{c\to 0}$ exprimées en dynes.$g^{-1}.cm^2$ ([2]) sont égales dans les deux solvants.

	$\Delta\gamma$ (1 %).		$\left(\frac{d\gamma}{dc}\right)_{c\to 0}$.	
	N_2H_4.	H_2O.	N_2H_4.	H_2O.
Méthanol...........	3,7	5	$0,01.10^{-5}$	$0,01.10^{-5}$
Éthanol............	7	8,7	0,02 »	0,02 »
n-propanol.........	12,5	13,9	0,03 »	0,03 »
n-butanol..........	19	21,5	0,04 »	0,04 »
n-pentanol.........	29,8	46,5	0,08 »	0,08 »

Les excès superficiels de corps dissous ont été calculés à partir de l'équation de Gibbs. On peut considérer que dans le cas d'un corps soluble, la couche superficielle équivaut à une couche monomoléculaire ([3]). L'aire moyenne occupée par une molécule dans cette couche est donnée par l'expression $A = 10^{16}/N\Gamma$, Γ est l'excès superficiel de corps dissous; N est le nombre d'Avogadro.

Sur la figure 1, la pression superficielle π de la couche superficielle (abaissement de tension superficielle dû à cette couche) a été représentée en fonction de l'aire moyenne calculée. Les courbes obtenues ont des formes hyperboliques, et par analogie avec la courbe $P = f(V)$ d'un gaz, on peut dans certains cas leur appliquer l'équation d'état suivante :

$$\pi_k A = kT. \qquad \text{(I)}$$

π_k est la pression superficielle du film, ne résultant que de l'énergie cinétique des molécules à la surface, k est la constante de Boltzman.

Cette relation ne se vérifie que pour des valeurs de π_k suffisamment faibles.

Pour des valeurs élevées de π_k on applique l'équation suivante [4] :

$$\text{(II)} \qquad \pi_k (A - A_0) = kT,$$

où A_0 est la valeur limite atteinte par l'aire moyenne lorsque π croît. (Pour une chaîne hydrocarbonée linéaire, cette aire limite est de 20,5 Å^2.)

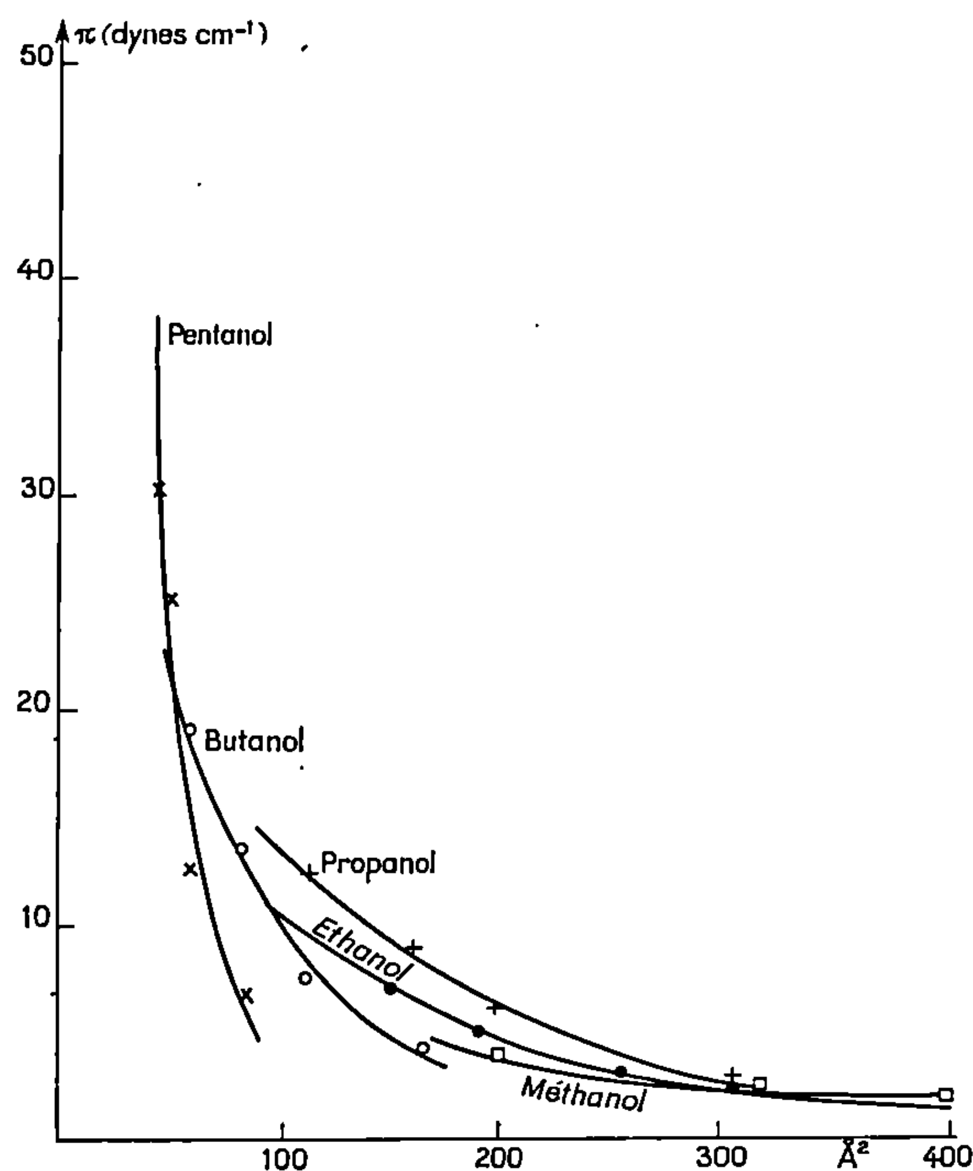


Fig. 1.

Lorsque des forces de cohésion interviennent entre les molécules du film, on tient compte de la pression de cohésion π_S à l'intérieur du film :

$$\pi = \pi_k + \pi_S, \qquad \text{avec} \qquad \pi_S = \frac{400\, m}{A^{\frac{3}{2}}},$$

m est le nombre d'atomes de carbone de la chaîne [5].

L'équation d'état devient

$$\text{(III)} \qquad \left(\pi + \frac{400\, m}{A^{\frac{3}{2}}}\right)(A - A_0) = kT.$$

Nous avons représenté, sur la figure 2, les variations de π_k en fonction de $10^3/(A - A_0)$ pour les quatre premiers alcools. On constate que pour les faibles pressions, les courbes représentatives tendent vers la droite d'équation $\pi_k = kT/(A - A_0)$. Nous vérifions ainsi l'équation d'état (II) des films gazeux.

Sur la figure 3 nous avons représenté les variations de $\pi_k + \pi_s$ en fonction de $10^3/(A - A_0)$ pour le *n*-pentanol. On constate que lorsque la pression décroît, la courbe tend vers la droite d'équation $\pi_k + \pi_s = kT/(A - A_0)$. L'équation (III) des films intermédiaires se trouve ainsi vérifiée.

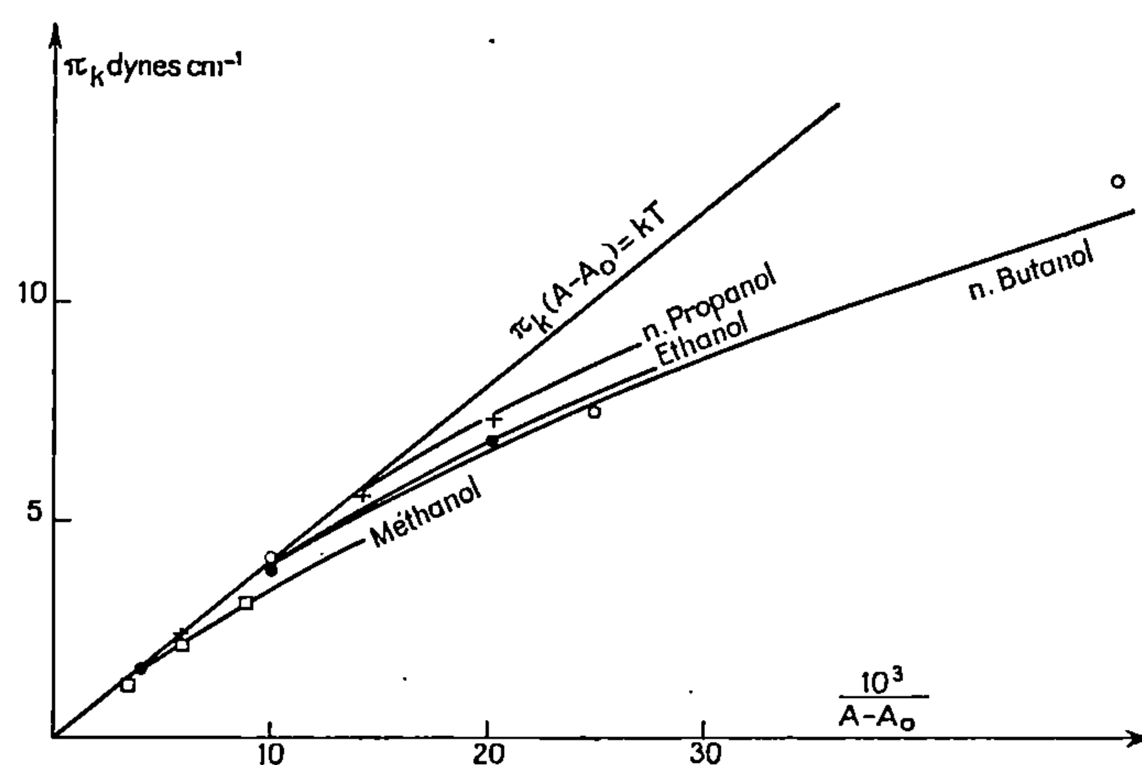


Fig. 2.

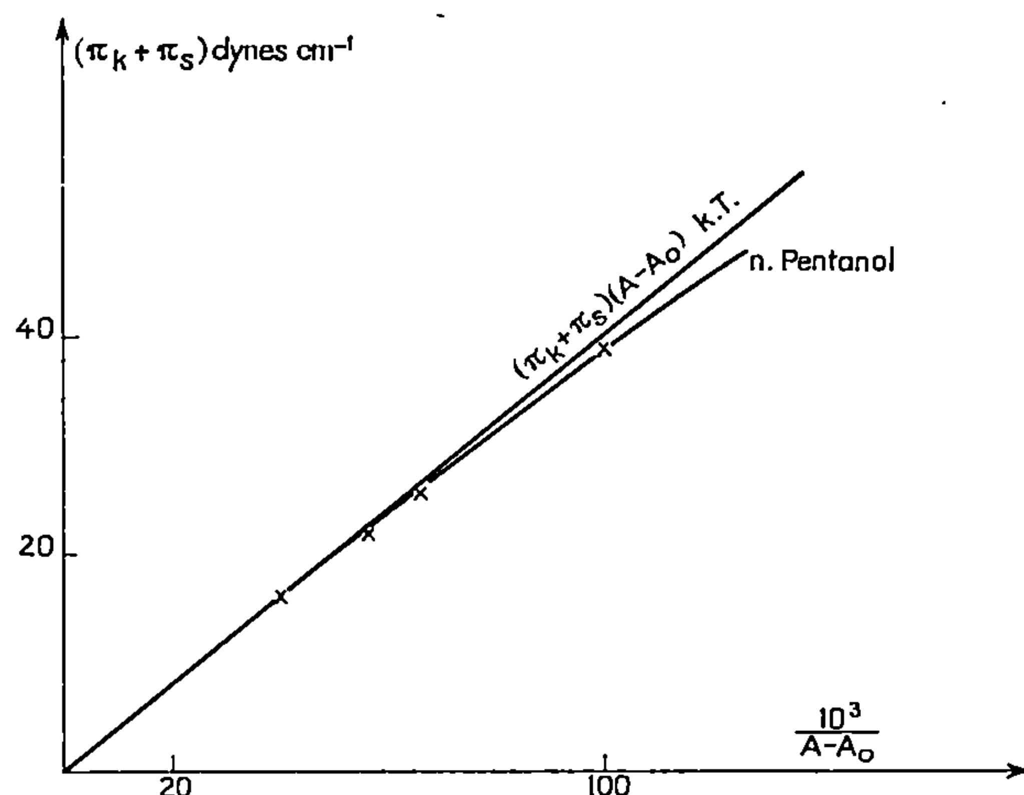


Fig. 3.

L'équation (II) s'applique de la même manière pour les solutions des quatre premiers alcools dans l'eau. Par contre, aucune équation d'état n'est applicable pour les solutions de *n*-pentanol dans l'eau. Nous sommes en présence d'un film condensé. C'est une des rares différences que l'on puisse mettre en évidence entre les propriétés superficielles de l'hydrazine et de l'eau.

Ces résultats confirment ceux obtenus antérieurement concernant l'analogie des propriétés superficielles de l'hydrazine et de l'eau [6]. Les

légères différences observées dans la structure de la couche superficielle peuvent être attribuées à la solubilité moins grande des alcools dans l'hydrazine.

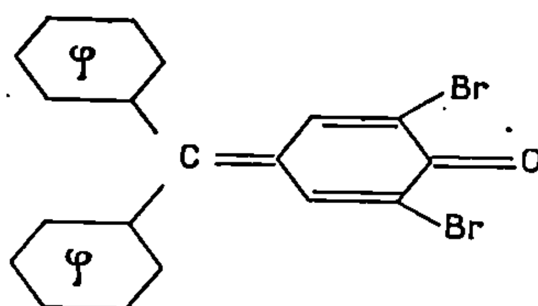
(*) Séance du 16 juin 1969.
(1) G. Pannetier et de Hartoulary, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 941.
(2) R. Defay et I. Prigogine, *Tension superficielle et adsorption*, Desoer, Liège, 1951.
(3) E. K. Rideal, *An introduction to surface chemistry*, Cambridge University Press, 1930.
(4) I. Langmuir, *J. Chem. Phys.*, 1, 1933, p. 756.
(5) J. T. Davies, *J. Colloid. Sci.*, 11, 1956, p. 377.
(6) M. L. Bernard et J. C. Goudeau, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 5453.

(*Laboratoire de Chimie minérale et de Cinétique chimique appliquée de la Faculté des Sciences,*
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE STRUCTURALE. — *Étude aux rayons X de la 3.5-dibromofuschone cristallisée.* Note (*) de Mme **Michelle Racine-Weisbuch**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux formes cristallines, l'une orthorhombique, l'autre monoclinique, de la 3.5-dibromofuschone, ont été entreprises aux rayons X. L'analyse tridimensionnelle de la forme monoclinique a permis de trouver la structure de la molécule. Son carbone central serait du type graphite et les deux phényls non substitués sont inclinés sur le plan du troisième.

Les dérivés bromés des fuschones, obtenus par substitution des atomes d'hydrogène situés en ortho par rapport au carbone cétonique, cristallisent dans l'acide acétique sous deux formes différentes.



L'étude aux rayons X de ces deux formes doit permettre de savoir si elles correspondent à des différences stéréochimiques importantes au niveau de la molécule ou simplement à une distribution moléculaire différente dans l'espace cristallin.

Les deux formes sont colorées en orange. Elles sont toutes deux stables à la température ordinaire. Les cristaux obtenus par refroidissement lent ont l'aspect de plaquettes rectangulaires, ceux obtenus par refroidissement rapide l'aspect de plaquettes de forme « losange ». Tous les cristaux présentent à la lumière polarisée une extinction droite suivant leur direction d'allongement.

L'étude préliminaire aux rayons X a fourni les caractères radiocristallographiques suivantes pour les cristaux de forme « losange » :

— le système cristallin est orthorhombique; le groupe spatial C*mca*;

— les paramètres de la maille sont

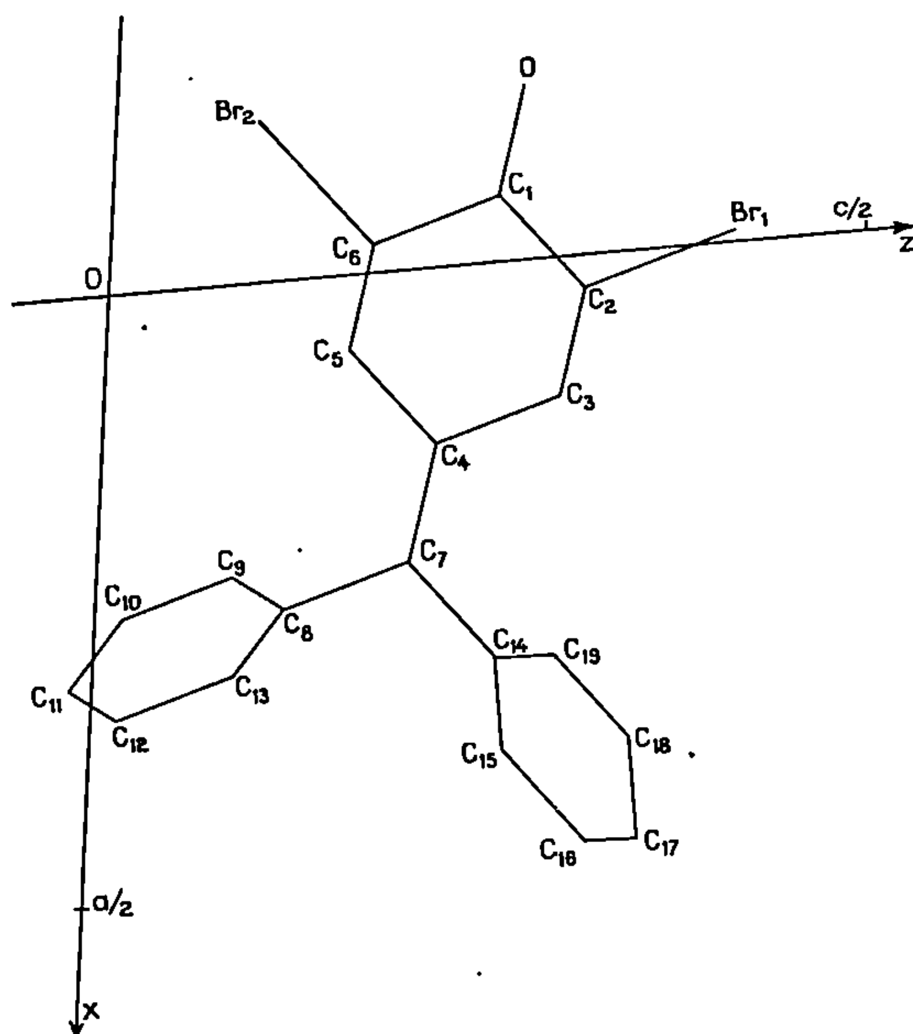
$$a = 8,80\text{ Å} \pm 0,03\text{ Å}; \quad b = 15,075\text{ Å} \pm 0,025\text{ Å}; \quad c = 24,54\text{ Å} \pm 0,02\text{ Å}.$$

A partir de la mesure de la densité (densité mesurée approximativement égale à 1,65 dans une solution de KI) et des dimensions ci-dessus, on trouve qu'il y a huit molécules dans la maille (densité calculée pour huit molécules : 1,70). Le groupe spatial admettant seize positions générales, la molécule doit utiliser un élément de symétrie de la maille comme le sien propre et les seuls possibles, étant donnée la formule, sont un plan miroir ou un axe binaire passant par l'oxygène et le carbone central.

La deuxième forme cristalline, obtenue par refroidissement lent, appartient au système monoclinique (groupe spatial $P\,2_1/c$). La maille a les dimensions suivantes :

$$a = 14{,}066\ \text{Å} \pm 0{,}01\ \text{Å}; \quad b = 6{,}755\ \text{Å} \pm 0{,}01\ \text{Å}; \quad c = 17{,}440\ \text{Å} \pm 0{,}01\ \text{Å};$$
$$\beta = 96^\circ 51' \pm 20'.$$

La mesure de la densité (densité mesurée dans une solution de KI : 1,68 environ) nous indique que nous avons quatre molécules par maille (densité calculée pour quatre molécules : 1,70), soit une molécule par unité asymétrique.



Les clichés de Weissenberg ont été enregistrés pour tout l'espace réciproque, le cristal tournant autour de l'axe $\vec{b}$. Les intensités ont été mesurées au microdensitomètre Huet et corrigées du facteur de Lorentz-polarisation. A partir de la projection x O z de la fonction de Patterson obtenue au photosommateur harmonique de von Eller, nous avons déterminé les coordonnées x et z des deux atomes de brome. En employant la méthode de l'atome lourd, nous avons fait au photosommateur la projection de densité électronique correspondante qui laisse apparaître pour chaque molécule, à côté des atomes de brome, le carbone central, l'atome d'oxygène et les atomes de carbone du cycle substitué. Tous ces atomes sont dans un même plan qui se trouve être presque parallèle au plan de projection. Pour tenir compte des pseudo-extinctions et des taches particulièrement fortes des diagrammes de Weissenberg, nous avons attribué en première approximation une cote de $y/b = 0{,}125$ au plan moléculaire défini ci-dessus. Après

affinement des coordonnéesain si déterminées pour les dix premiers atomes de la molécule, un calcul de densité électronique à trois dimensions nous a permis de trouver les positions de tous les autres atomes à l'exclusion des atomes d'hydrogène. Les paramètres des 22 atomes (avec des coefficients d'agitation thermique anisotrope paur les atomes de brome, isotrope pour les autres bromes) ont été affinéssur ordinateur « CDC 3600 » par la méthode des moindres carrés. Le tableau suivant donne les résultats obtenus, le facteur d'accord étant de 0,12.

TABLEAU.

Atome.	$\frac{x}{a}$.	$\frac{y}{b}$.	$\frac{z}{c}$.	B.
Br_1	—0,002	0,137	0,416	2,7
Br_2	—0,129	0,123	0,094	2,9
O	—0,138	0,121	0,267	3,2
C_1	—0,055	0,126	0,254	2,2
C_2	0,028	0,128	0,315	1,8
C_3	0,119	0,126	0,300	1,7
C_4	0,143	0,125	0,221	2,0
C_5	0,065	0,133	0,159	2,3
C_6	—0,025	0,130	0,173	1,9
C_7	0,237	0,122	0,206	2,2
C_8	0,262	0,167	0,128	2,5
C_9	0,238	0,339	0,089	3,0
C_{10}	0,266	0,378	0,015	4,5
C_{11}	0,318	0,238	—0,018	5,5
C_{12}	0,344	0,078	0,017	5,7
C_{13}	0,316	0,031	0,092	4,2
C_{14}	0,319	0,075	0,264	2,3
C_{15}	0,397	0,204	0,272	4,3
C_{16}	0,478	0,147	0,326	7,8
C_{17}	0,479	—0,013	0,364	5,8
C_{18}	0,403	—0,145	0,357	5,9
C_{19}	0,321	—0,096	0,304	3,6

La précision est bonne pour les atomes de brome ($\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = 0{,}0015$ Å) assez bonne pour les atomes du cycle substitué, pour le carbone central et pour les atomes qui lui sont reliés ($0{,}010$ Å $\leqq \sigma_x = \sigma_y = \sigma_z \leqq 0{,}013$ Å), puis l'écart type σ augmente quand on s'éloigne du carbone central pour atteindre 0,020 Å pour les atomes C_{11}, C_{12}, C_{17} et C_{18} et pour atteindre son maximùm pour l'atome C_{10} pour lequel nous avons le coefficient d'agitation thermique le plus élevé (B = 7,8) et pour lequel $\sigma_x = \sigma_y = \sigma_z = 0{,}031$ Å.

Au stade actuel de la précision, l'erreur radiale sur la position de l'atome C_7 étant de $\sigma_r = 0{,}023$ Å, la distance du carbone central C_7 au plan des trois atomes C_4, C_8 et C_{14}, calculée égale à 0,012 Å, èst donc bien compatible avec la coplanéarité des trois liaisons. Le carbone central C_7

serait donc du type graphite. Les deux cycles benzéniques se déduisent l'un de l'autre par une rotation de 120° autour de l'axe perpendiculaire en C_7 au plan du cycle substitué, plan sur lequel ils sont inclinés.

Nous poursuivons l'affinement tridimensionnel de la structure pour préciser les distances interatomiques et les angles de valence.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(Laboratoire de Cristallochimie,
Équipe de Recherches
du C. N. R. S.,
associée à la Faculté des Sciences
de Paris,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'acide o-benzoyl-benzoïque.* Note (*) de M. **Jean Delettre**, présentée par M. Jean Wyart.

La structure de l'acide *o*-benzoyl-benzoïque ($C_6H_5—CO—C_6H_4—COOH$) a été entreprise dans le cadre de l'étude de la perturbation du géotropisme des racines végétales par un certain nombre de composés.

Les cristaux de cet acide ont été obtenus par recristallisation lente dans le benzène « R. P. ». Ces cristaux sont incolores et bien développés selon les trois directions.

L'étude sur chambre de Weissenberg a conduit aux résultats suivants : Le groupe spatial est $P2_1/c$ avec pour paramètres

$$a = 15{,}898\ \text{Å},\quad b = 7{,}324\ \text{Å},\quad c = 11{,}444\ \text{Å};$$
$$\beta = 120^\circ 15.$$

Il est toutefois à remarquer que certaines des extinctions systématiques du groupe spatial $P2_1/c$ ne sont pas totalement nulles, ce qui permet de supposer que la symétrie exacte du cristal est inférieure à $P2_1/c$. L'explication de ce phénomène, que nous avons déjà rencontré au cours d'une autre étude faite par M. Jean-Paul Mornon, est sur le point d'être résolue.

L'enregistrement des intensités a été effectué par le laboratoire du Professeur Weiss de Strasbourg au moyen d'un diffractomètre automatique.

Les facteurs de structure normalisés $|E_h|$ ont été calculés, donnant lieu aux distributions suivantes :

$$|E| > 3 :\ 0{,}48\%;\qquad |E| > 2 :\ 4{,}93\%;\qquad |E| > 1 :\ 29{,}40\%;$$

les valeurs théoriques étant, dans le cas d'une maille centrosymétrique : 0,3, 5 et 32 %.

Et, d'autre part :

$$\langle |E| \rangle :\ 0{,}753;\qquad \langle |E^2 - 1| \rangle :\ 1{,}013;\qquad \langle |E^2| \rangle :\ 0{,}983$$

contre respectivement : 0,798, 0,968 et 1,000 pour une structure centrée.

La résolution de cette structure a été effectuée par application de la méthode d'addition symbolique de I. L. et J. Karle.

La séquence de départ utilisée étant la suivante :

1 4 $\bar{8}$	+1	10 5 $\bar{5}$	*a*
9 1 $\overline{12}$	+1	4 2 1	*b*
10 4 $\bar{3}$	+1	1 1 2	*c*

195 signes furent déterminés à l'aide de la formule Σ_2.

Au cours de ce travail, les relations $a = c = -$, $b = +$, semblèrent les plus probables; toutefois, les huit solutions possibles furent testées au photosommateur pour les réflexions *hko*, *hol*, *okl*. La solution exacte était bien la plus probable : $a = c = -$, $b = +$.

L'affinement des coordonnées atomiques ainsi trouvées a été conduit à l'aide du programme Saphyr (dérivé du programme de Busing et Lévy) en utilisant des coefficients d'agitation thermique isotropes puis anisotropes. Cet affinement a conduit à un coefficient d'accord cristallographique provisoire de 0,13 pour l'ensemble des plans, soit 1941 plans.

Les coordonnées déduites après affinement sont les suivantes :

N° atome.	*x*.	*y*.	*z*.	N° atome.	*x*.	*y*.	*z*.
C_1...	0,0685	—0,2218	0,0755	C_9....	0,2993	—0,2010	0,0976
C_2...	0,1166	—0,4010	0,1278	C_{10}...	0,3401	—0,1812	0,2356
C_3...	0,0877	—0,5132	0,2001	C_{11}...	0,4450	0,0569	0,2353
C_4...	0,1315	—0,6849	0,2461	C_{12}...	0,4133	—0,0499	0,3060
C_5...	0,2041	—0,7408	0,2192	C_{13}...	0,4008	0,0402	0,0936
C_6...	0,2320	—0,6295	0,1457	C_{14}...	0,3274	—0,0892	0,0251
C_7...	0,1892	—0,4577	0,1003	O_1 ...	—0,0007	—0,1843	0,1013
C_8...	0,2256	—0,3461	0,0235	O_2 ...	0,0909	—0,1220	0,0090
				O_3 ...	0,2017	—0,3856	—0,0923

Il faut noter d'autre part que la recristallisation de ce composé dans l'éthanol ordinaire conduit à des cristaux contenant une molécule d'eau par molécule d'acide. La structure de cette forme hydratée est actuellement sur le point d'être entièrement résolue.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(*I. R. C. H. A.*,
12, *quai Henri-IV*, 75-*Paris*, 4e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et propriétés de nouvelles pyrochlores oxyfluorées.* Note (*) de MM. **Daniel Laguitton** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons préparé les pyrochlores $Cd_2NbM^{IV}O_6F$ avec M = Ti, Zr, Hf, Ge, Sn. Elles sont cubiques, sauf pour M = Zr et Hf où l'on observe une déformation rhomboédrique.

De nombreux oxydes $A_2B_2O_7$ cristallisent avec la structure cubique pyrochlore et ont été étudiés par de nombreux auteurs [(1) à (7)] et des mises au point intéressantes sur cette structure ont été publiées par Knop (7), Sleight (5), Longo et coll. (6). On peut décrire la structure pyrochlore comme une surstructure d'un réseau fluorine déficitaire provoquée :

1° par un ordre dans le squelette anionique entre O^{2-} et □ ;

2° par un ordre entre les cations A et B dans les sites cationiques.

Il en résulte que les cations A et B restent en position cubique faces centrées mais leur répartition ordonnée oblige à doubler la maille.

Le réarrangement du réseau anionique est tel que les cations les plus petits, B($0,6 \leqq R_B \leqq 0,7$) (2) se trouvent au centre d'octaèdres et les plus gros, A, ($0,9 \leqq R_A \leqq 1,2$) (2) au centre de bipyramides à base hexagonale gauche.

Le nombre des variables de composition étant important, nous avons choisi : $A_2 = Cd_2^{2+}$ et $B_2 = Nb^{5+}$, M^{4+}. Ce dernier choix nous oblige à des substitutions oxygène-fluor, dans le réseau anionique.

Préparation des pyrochlores $Cd_2NbM^{IV}O_6F$ avec M = Ti, Zr, Hf, Ge, Sn. — La synthèse s'effectue en tubes scellés de nickel, par chauffage du mélange $2\,CdO + NbO_2F + MO_2$. Nous avons opéré en tubes scellés car NbO_2F se décompose dès 600°C (8). Le mélange est porté à 1 000°C pendant 48 h, la réaction est alors complète. Observés au microscope, les produits obtenus ont un aspect vitreux caractéristique. Pour M = Ti, Ge, Sn, les spectres de poudre s'indexent en Cubique faces centrées avec les extinctions et les intensités relatives caractéristiques de la structure pyrochlore (1) (tableau I).

Pour M = Zr et Hf on observe une déformation rhomboédrique se traduisant par l'apparition de dédoublements des raies du spectre de poudre ainsi que de raies supplémentaires, toutes indexables dans le système hexagonal (tableau II). La figure représente les diffractogrammes d'une pyrochlore cubique Cd_2NbTiO_6F et d'une pyrochlore rhomboédrique Cd_2NbZrO_6F. Cet écart à la symétrie cubique est vraisemblablement dû à une déformation locale des octaèdres MO_6 occupés par Zr^{4+} et Hf^{4+}. Ces ions ont une taille trop importante et ne se placent jamais en coordinence 6 régulière. La déformation se traduit par un allongement des

TABLEAU I.

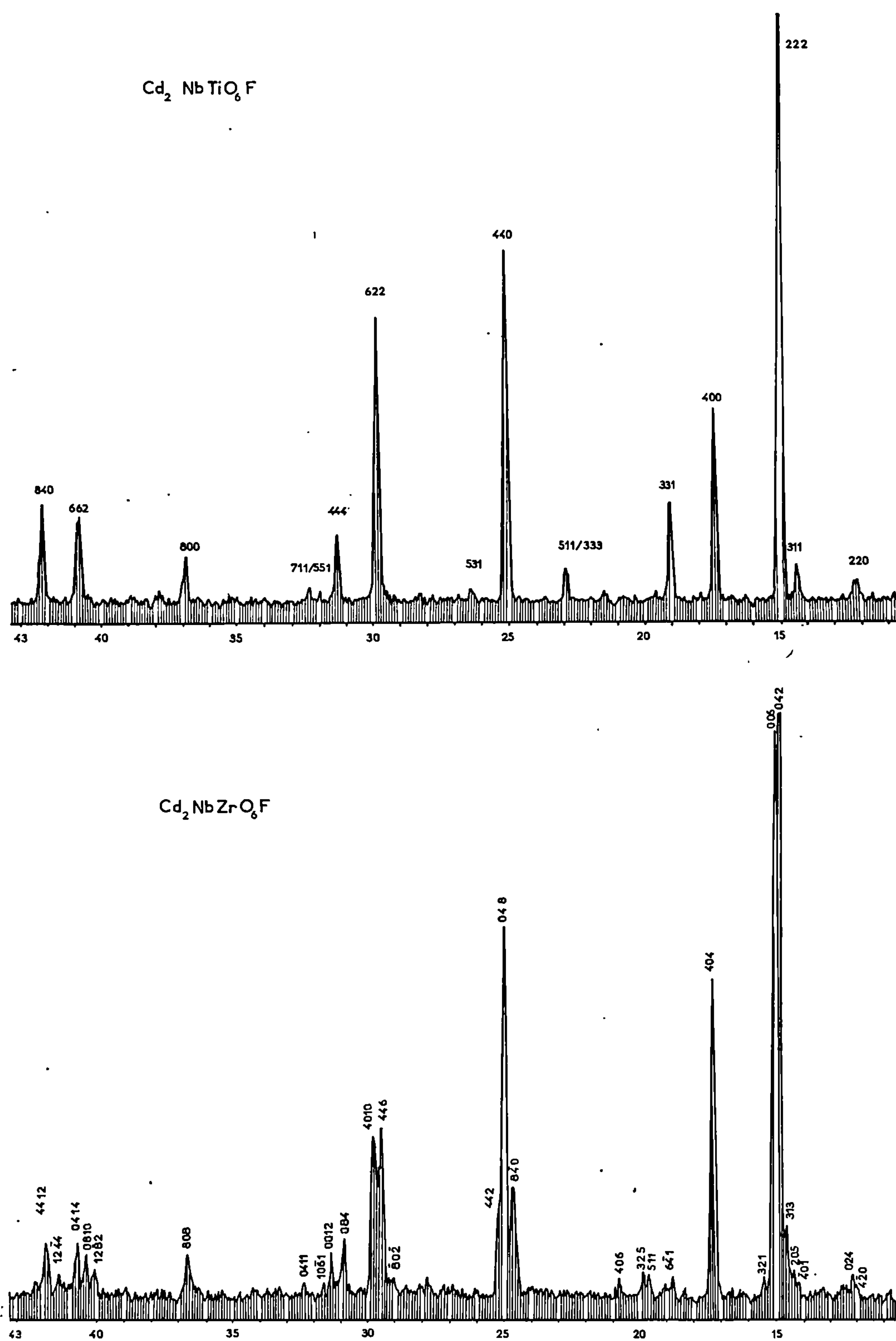
h k l.	Cd_2NbTiO_6F. $d_{exp.}$	$d_{calc.}$	I.	Cd_2NbGeO_6F. $d_{exp.}$	$d_{calc.}$	I.	Cd_2NbSnO_6F. $d_{exp.}$	$d_{calc.}$	I.
1 1 1.......	5,99	5,93	15	–	–	–	6,02	6,00	7
2 2 0.......	3,64	3,63	3	–	–	–	3,67	3,67	3
3 1 1.......	3,111	3,098	5	3,097	3,119	2	3,097	3,134	9
2 2 2.......	2,950	2,966	100	2,951	2,986	100	2,951	3,001	100
4 0 0.......	2,561	2,568	26	2,554	2,586	47	2,561	2,599	31
3 3 1.......	2,342	2,357	10	2,350	2,373	12	2,359	2,385	3
5 1 1....... / 3 3 3.......	1,980	1,977	4	2,038	1,991	9	1,995	2,000	1
4 4 0.......	1,805	1,816	60	1,814	1,829	94	1,822	1,837	50
5 3 1.......	1,739	1,736	1	–	–	–	–	–	–
6 2 2.......	1,542	1,549	48	1,548	1,559	83	1,554	1,567	45
4 4 4.......	1,479	1,483	7	1,482	1,493	7	1,487	1,500	10
7 1 1....... / 5 5 1.......	1,439	1,438	1	1,437	1,448	3	1,453	1,455	1
8 0 0.......	1,279	1,284	5	1,285	1,293	14	1,290	1,299	4
6 6 2.......	1,175	1,178	12	1,183	1,186	15	1,187	1,192	14
8 4 0.......	1,145	1,148	10	1,152	1,156	43	1,156	1,162	11
	Cubique : a = 10,275 ± 0,002 Å			Cubique : a = 10,347 ± 0,002 Å			Cubique : a = 10,397 ± 0,002 Å		

TABLEAU II.

h k l.	Cd_2NbZrO_6F. $d_{exp.}$	$d_{calc.}$	Cd_2NbHfO_6F. $d_{exp.}$	$d_{calc.}$	h k .	Cd_2NbZrO_6F. $d_{exp.}$	$d_{calc.}$	Cd_2NbHfO_6F. $d_{exp.}$	$d_{calc.}$
0 2 1...	6,14	6,01	–	–	4 4 2...	1,81	1,80	1,80	1,80
0 0 3...	5,98	5,91	–	–	3 3 8...	–	–	1,64	1,64
4 $\bar{2}$ 0...	3,689	3,692	–	–	5 4 0...	–	–	1,635	1,634
0 2 4...	3,659	3,646	–	–	5 4 2...	–	–	1,619	1,607
4 0 1...	3,150	3,146	–	–	8 0 2...	1,578	1,577	–	–
2 0 5...	3,118	3,104	3,118	3,099	4 4 6...	1,564	1,566	1,563	1,563
3 1 3...	3,055	3,042	–	–	4 0 10...	1,552	1,552	1,545	1,549
0 4 2...	3,005	3,008	3,005	3,002	0 8 4...	1,499	1,503	1,498	1,501
0 0 6...	2,976	2,959	2,972	2,954	0 0 12...	1,478	1,479	1,475	1,477
3 2 1...	2,891	2,894	–	–	10 $\bar{6}$ 1...	1,469	1,462	–	–
4 0 4...	2,590	2,594	2,578	2,589	0 4 11...	1,439	1,440	–	–
6 $\bar{4}$ 1...	2,396	2,394	–	–	8 0 8...	1,291	1,297	1,287	1,294
5 1 1...	2,290	2,278	2,296	2,273	12 $\bar{8}$ 2...	1,195	1,197	1,194	1,195
3 2 5...	2,262	2,261	2,262	2,258	0 8 10...	1,188	1,187	1,186	1,186
4 0 6...	2,174	2,171	2,169	2,168	0 4 14...	1,181	1,178	1,178	1,177
8 $\bar{4}$ 0...	1,846	1,846	1,843	1,842	12 $\bar{4}$ 4...	1,164	1,165	1,162	1,163
0 4 8...	1,822	1,823	1,819	1,820	4 4 12...	1,154	1,154	1,151	1,152

Cd_2NbZrO_6F { hexagonal : $a = 14{,}770$, $c = 17{,}756 \pm 0{,}005$ Å ;
rhomboédrique : $a = 10{,}380$, $\alpha = 90{,}70°$.

Cd_2NbHfO_6F { hexagonal : $a = 14{,}740$, $c = 17{,}730 \pm 0{,}005$ Å ;
rhomboédrique : $a = 10{,}361$, $\alpha = 90{,}68°$.



Cd_2NbTiO_6F
222
440
622
400
331
840
662
444
800
711/551
531
511/333
311
220
43
40
35
30
25
20
15
Cd_2NbZrO_6F
006
042
048
404
4010
446
442
840
4412
0414
1244
0810
1282
808
0411
1061
0012
084
802
406
325
511
641
321
313
205
401
024
420

Fig. 1.

liaisons dans les directions des diagonales des faces de la maille cubique; il en résulte un étirement suivant un axe ternaire d'où une déformation rhomboédrique. Tous les essais de préparation d'une pyrochlore correspondant à M = Th^{4+} se sont révélés négatifs ce qui semble normal étant donné le rayon ionique important de Th^{4+}. Tous les composés préparés ont des couleurs généralement vives, allant du jaune pâle au rouge brique, mais variant parfois d'une préparation à l'autre, probablement du fait d'une légère non stoechiométrie. Au-dessus de 1 000°C à l'air, il se produit une décomposition partielle avec départ de CdO. Cela se traduit par l'apparition sur le spectre, d'un grand nombre de raies satellites non indexées.

L'étude cristallographique complète de ces composés (détermination des paramètres de position de l'oxygène et du fluor dans les sites 48 (*f*) et 8 (*a*)) ainsi que l'étude des propriétés diélectriques de ces composés, sont en cours et feront l'objet d'une prochaine publication dans une revue spécialisée.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) R. S. Roth, *J. Research N. B. S.*, 56, 1956, p. 17.
(2) E. Aleshin et R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, 1962, p. 18.
(3) R. Collongues, F. Queyroux, Mme Perez y Jorba et J.-C. Gilles, *Colloque du C. N. R. S.*, 149, septembre 1964, p. 103.
(4) S. Kemmler-Sack et W. Rüdorff, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 363, 1968, p. 282.
(5) A. W. Sleight, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1704.
(6) J. M. Longo, P. M. Raccah et J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.*, 4, 1969, p. 191.
(7) O. Knop, F. Brisse, L. Castelliz et Sutarno, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 2812.
(8) S. Anderson et A. Aström, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 2136.

(Laboratoire de Chimie minérale D,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
avenue Général-Leclerc,
35-Rennes-Beaulieu,
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Réaction d'équilibre entre le sodium, le potassium et leurs carbonates fondus.* Note (*) de Mme **Hélène Ostertag** et Mlle **Annie-Claude Scotte**, présentée par M. Georges Chaudron.

La réaction d'équilibre $2\,K + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,Na + K_2CO_3$ a été étudiée à 910°C. La constante k_1 trouvée varie considérablement avec la composition des phases. Cela est dû à la formation d'oxyde résultant de la réduction des carbonates par les métaux et à la présence de molécules biatomiques K_2 et Na_2. La constante k_2 correspondant à la réaction $K_2 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons Na_2 + K_2CO_3$ n'accuse qu'une faible variation.

La réaction d'équilibre à l'état fondu : $2\,K + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,Na + K_2CO_3$ a été étudiée à 910°C. C'est la première fois qu'une telle étude porte sur un sel alcalin oxygéné. Deux difficultés pouvaient être prévues : 1° l'interférence de réactions secondaires dues à la réduction des carbonates par les métaux alcalins; 2° l'attaque du récipient contenant le mélange réagissant.

Le diagramme de solidification des alliages Na-K montre une miscibilité totale des métaux fondus; de même, le diagramme K_2CO_3-Na_2CO_3 indique une miscibilité totale des sels à l'état fondu. Dans ce cas le système comprend trois constituants répartis en deux phases liquides, il est bivariant. A une température donnée, la composition de la phase saline est fonction de celle de la phase métallique.

Les données thermiques concernant les carbonates alcalins étant insuffisantes, il ne nous a pas été possible de calculer l'énergie libre de la réaction, ni de prévoir la position de cet équilibre.

Nous avons utilisé les métaux purs du commerce, bien débarrassés de leur couche d'oxyde. Bien entendu toutes les manipulations doivent se faire sous protection d'argon. Quant aux sels purs pour analyse, ils ont subi une préchauffe prolongée à 280°C, puis une fusion en creuset de platine. Les carbonates alcalins liquides collant au mortier, il faut les couler dans une coupelle de tôle avant de les concasser. La fusion est toujours accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique déjà mis en évidence par P. Lebeau (1). Voici la teneur moyenne en oxyde de nos échantillons : Na_2CO_3 0,5 % mol, K_2CO_3 1,5 % mol.

Nous avons essayé de réaliser l'équilibre en partant d'un mélange de sodium et de carbonate de potassium dans des tubes de fer scellés à la soudure autogène et nous avons choisi la température la plus basse possible; à 910°C nous sommes certains que le mélange des carbonates est parfaitement liquide et homogène. Les tubes à réaction en acier ainsi que leurs bouchons sont débarrassés de toute trace d'oxyde, ainsi que du carbone, du soufre et du phosphore qu'ils contiennent par un traitement à l'hydrogène prolongé pendant 5 h. Cette technique a été mise au point et utilisée pour la réalisation de nombreux équilibres par E. Rinck (2) et H. Ostertag (3). Ces tubes ne résistent pas aux réactions des mélanges sodium-carbonate de potassium.

Pour avoir une idée de l'aspect et de la structure des phases, du comportement du sodium sur son carbonate et sur le tube, nous avons étudié dans ces tubes de fer le système le moins actif : $Na_2CO_3 + Na$ (Na croissant de 0 à 100 %). Les tubes contenant le mélange sont agités dans un four horizontal maintenu à température constante; la séparation des phases

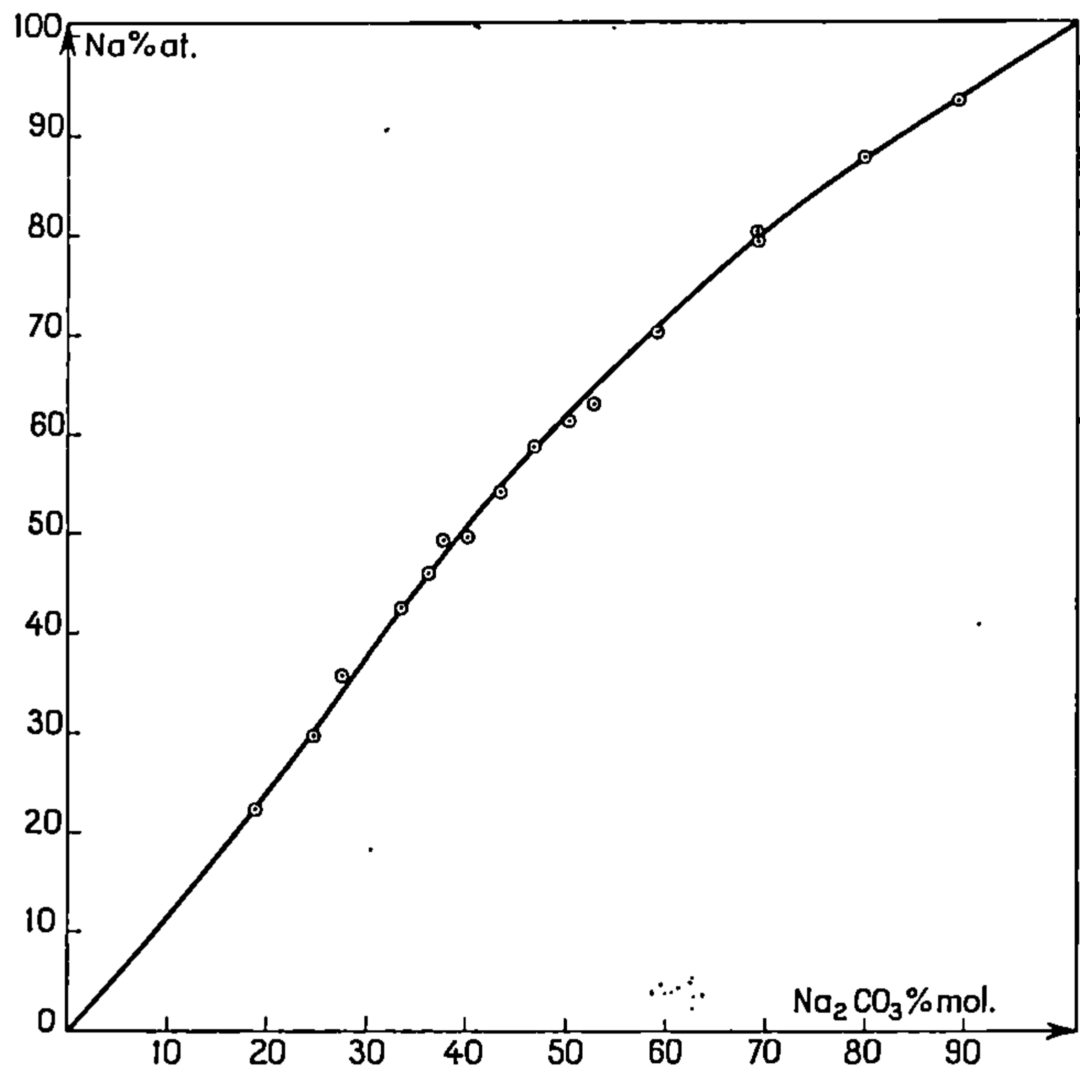


Fig. 1.

est obtenue par un repos en position verticale à la même température, enfin le système est trempé.

Les phases salines de ce système ont été analysées : le métal inclus a été déterminé par mesure de l'hydrogène dégagé, les ions fer, hydroxyle et carbonate ont été dosés volumétriquement.

TABLEAU.

Mélange initial. (Na en méquiv dans 200 méquiv Na_2CO_3).	Phase saline analysée.		
	Fe (m. atome).	Na_2O (méquiv).	$\frac{Fe}{Na_2O}$.
0	0,023	9,35	–
13,91	4,3	31,18	0,138
15,21	4,5	36,27	0,124
26,08	6,45	40,20	0,159
47,82	10,95	53,34	0,205
103,47	29,36	136,74	0,215
186,1	38,25	188,7	0,203

Cette série d'essais nous a montré que plus la quantité de sodium introduite est grande, plus le fer du tube est mis en solution, plus la quantité

d'oxyde formé est importante. On peut admettre que le sodium réduise son carbonate suivant les réactions : $Na_2CO_3 + 2\,Na \rightarrow 2\,Na_2O + CO$ et $Na_2CO_3 + 4\,Na \rightarrow 3\,Na_2O + C$. En effet, le carbone libéré cémente le fer qui devient dur et cassant. D'autre part, le fer est attaqué par Na_2O formé. La couleur rouge brique intense de nos phases salines indique la formation probable de ferrite. L'analyse montre que le rapport Fe/Na_2O tend vers une valeur constante de 0,2 lorsque la quantité de sodium introduite augmente.

La même étude a été reprise dans des tubes minces en nickel soudés à l'autogène et renforcés mécaniquement par un tube de protection en fer.

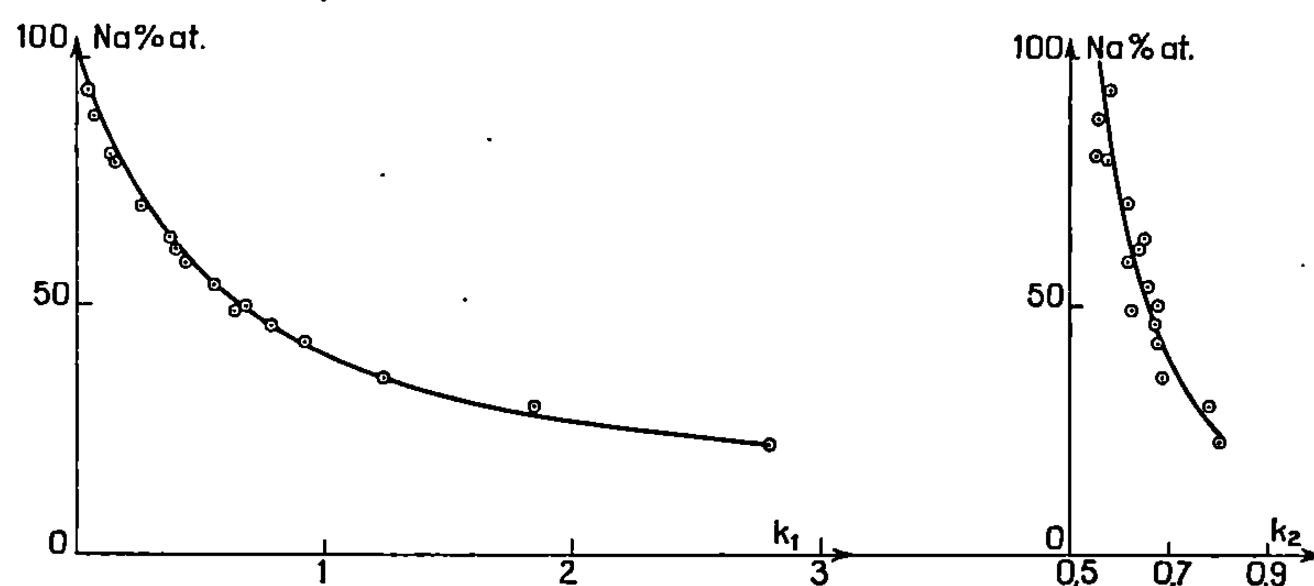


Fig. 2. Fig. 3.

Les deux tubes étaient purifiés à l'hydrogène. Ce dispositif a donné toute satisfaction : 1° le nickel à 910°C n'est pas attaqué de façon perceptible; 2° la réduction des carbonates est conduite jusqu'au carbone dans le cas du sodium, jusqu'au monoxyde de carbone dans le cas du potassium avec formation d'oxyde alcalin.

Étude du système $2\,K + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2\,Na + K_2CO_3$. — La mise au point du dispositif précédent nous a permis d'entreprendre l'étude de l'équilibre projeté. Pour la séparation des phases nous avons mis à profit le point de fusion peu élevé des alliages Na-K. Après décantation et trempe, la phase métallique se trouve placée au-dessus de la phase saline. Nous avons alors réintroduit le tube de réaction tête en bas, c'est-à-dire la phase métallique en bas, dans le four refroidi à 160°C. Ainsi l'alliage coule et se sépare bien des sels. Il suffit de scier le tube entre les deux phases.

La phase métallique est dissoute dans l'alcool absolu. La phase saline est compacte dans le cas des mélanges riches en sodium et se désagrège pour ceux riches en potassium. Pour les deux phases les ions Na^+ et K^+ ont été dosés par photométrie de flamme à l'aide de la méthode à étalon interne de lithium où la raie rouge de 6 708 Å sert de raie de référence.

Les résultats obtenus ont permis de tracer l'isotherme 910°C de l'équilibre (*fig.* 1). On constate que cette courbe s'écarte peu de la diagonale et

qu'elle présente du côté du potassium une forme légèrement aplatie. Les valeurs expérimentales de la constante $k_1 = [Na]^2[K_2CO_3]/[K]^2[Na_2CO_3]$ varient régulièrement entre 0,40 et 2,80. La variation de la constante apparaît nettement sur la figure 1 ; l'hyperbole qui correspond à k_1 constant se déforme surtout du côté du potassium. Ce fait est encore mieux mis en évidence par la figure 2 où les variations de k_1 sont représentées en fonction de la phase métallique. Pour des mélanges riches en potassium k_1 augmente rapidement.

Cette variation de k_1 est essentiellement due à deux causes :

1° Il y a formation d'oxydes due à la réduction des carbonates, laquelle réduction produit du CO et du C qui s'éliminent partiellement à travers la paroi métallique. Nous avons observé que plus le mélange est riche en sodium, plus le pourcentage d'oxyde est important. En effet, d'après Lebeau ([1]), le carbonate de potassium est plus stable que le carbonate de sodium. Il se superpose donc de façon notable à l'équilibre principal la réaction : $2\,K + Na_2O \rightleftharpoons 2\,Na + K_2O$, qui n'est connue que partiellement à basse température.

3° La présence de molécules biatomiques joue également. L'étude spectroscopique des vapeurs de potassium et de sodium [([4]), ([5])] a révélé l'existence d'une proportion non négligeable de molécules K_2 et Na_2 aux températures qui nous intéressent : ainsi à 1200°K : $\log [p(Na_2)/p^2(Na)] = 0{,}857$, ce qui correspond à environ 10 % de Na_2 dans la vapeur. Pour le potassium on trouverait 5 % dans les mêmes conditions. Il est probable que la proportion de molécules biatomiques soit plus élevée dans le liquide. Cette hypothèse semble corroborée par le fait que la constante k_2 se rapportant à la réaction $K_2 + Na_2CO_3 \rightleftharpoons Na_2 + K_2CO_3$, accuse une variation de 0,58 à 0,80 bien moins importante que k_1 (*fig.* 3).

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) P. Lebeau, *Chim. Phys.*, 61, 1905, p. 425; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 31, 1904, p. 213.
(2) E. Rinck, *Ann. Chim.*, 18, 1932, p. 395.
(3) H. Ostertag, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 791.
(4) Gordon, *J. Chem. Phys.*, 4, 1936, p. 100.
(5) Benton et Inatomi, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1946.

(*Laboratoire de Chimie appliquée,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence et la structure d'un nouveau composé* M_7O_{12} *dans les systèmes zircone-magnésie et oxyde de hafnium-magnésie.* Note (*) de M. **Claude Delamarre**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le système zircone-magnésie a fait l'objet de nombreux travaux. Aucune phase intermédiaire, autre que la solution solide zircone stabilisée, n'a été identifiée avec certitude. Cependant quelques auteurs [(1), (2)] signalent l'apparition, dans les diagrammes de rayons X, d'interférences non interprétées pour des compositions de la solution solide comprises entre 15 et 25 moles % MgO environ.

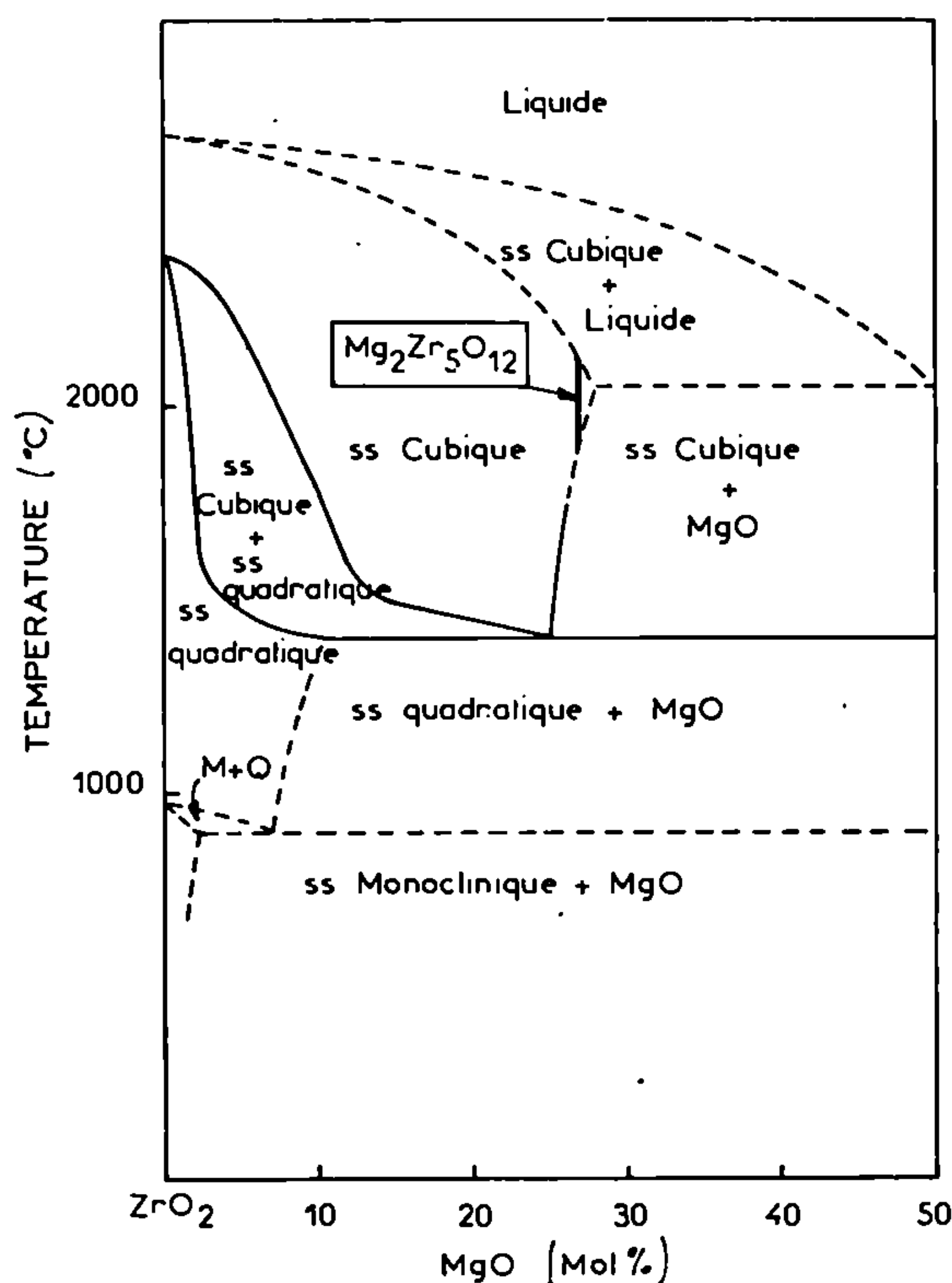


Fig. 1.

Diagramme d'équilibre ZrO_2-MgO (1). Position du nouveau composé $Mg_2Zr_5O_{12}$ mis en évidence dans notre étude.

Nous nous proposons dans cette Note de décrire les expériences qui nous ont conduit à la mise en évidence d'un composé nouveau et à la détermination de sa structure qui se rattache à celles d'autres composés étudiés au laboratoire [(3), (4), (5)].

Le nouveau composé apparaît dans des échantillons fondus et trempés, contenant 28,6 moles % MgO-71,4 moles % ZrO_2. Sa formule est donc $Mg_2Zr_5O_{12}$. Il n'est stable que dans un très faible domaine de température au voisinage immédiat de la fusion. Il se décompose au cours du refroidissement en donnant naissance à un domaine biphasé : solution solide zircone stabilisée et magnésie (*fig.* 1).

Nous avons interprété le diagramme de Debye-Scherrer à l'aide d'une maille rhomboédrique, dérivée d'une maille de type fluorine, de paramètres :

$$a = 6,178 \text{ Å}, \quad \alpha = 99°35'.$$

Un composé de même formule et de même structure a été mis en évidence dans le système HfO_2-MgO. Les paramètres de ce composé $Mg_2Hf_5O_{12}$ sont :

$$a = 6,144 \text{ Å}, \quad \alpha = 99°35'.$$

Les oxydes mixtes, de formule générale $(M, M')_7O_{12}$, de structure généralement rattachée au groupe d'espace $R\,\overline{3}$, se forment dans de nombreux systèmes (*fig.* 2). Les composés $Mg_2Zr_5O_{12}$ et $Mg_2Hf_5O_{12}$ sont les premiers

	Oxydes MO_3.	Oxydes MO_2.	Oxydes MO.
Oxydes M'_2O_3.....	$X^{6+}Ln_6^{3+}O_{12}$	$Zr_3^{4+}Ln_6^{3+}O_{12}$	–
	X = W, U, Mo	Ln = Tm (11), Yb (3)	–
	Ln = Terres rares	Lu (3), Sc (4)	
	[(6), (7), (8), (9), (10)]	Ln_7O_{12}	–
		Ln = Ce, Pr, Tb [(11), (12)]	–
Oxydes $M'O_2$.....	–	$Zr_7O_8N_4$ (5)	$Mg_2Zr_5O_{12}$
	–	$Hf_7O_8N_4$	$Mg_2Hf_5O_{12}$

Fig. 2.

signalés entre oxydes de métaux bivalents et tétravalents. Le problème essentiel qui se pose à propos de ces composés est celui de l'ordre dans la répartition des cations. On peut faire les remarques suivantes :

a. Dans les composés de formule XLn_6O_{12} (Ln = élément des lanthanides), les cations sont vraisemblablement ordonnés, un ion X se plaçant au sommet de la maille et les six ions Ln en position heptacoordinée. Dans les composés de type $Zr_3Ln_4O_{12}$ les cations seraient désordonnés pour Ln = Sc^{3+} et Tm^{3+}, mais partiellement ordonnés pour Ln = Yb^{3+} [11]. Un ordre complet entraînerait une réduction de symétrie au moins jusqu'au groupe R 3.

b. Un composé contenant un seul cation a été préparé au laboratoire : l'oxynitrure $Zr_7O_8N_4$ [5]. La similitude totale des diagrammes de Debye-Scherrer des composés $Mg_2Zr_5O_{12}$ et $Zr_7O_8N_4$ (groupe d'espace $R\,\overline{3}$ si on ne tient pas compte d'un ordre éventuel entre oxygène et azote indis-

cernables par rayons X) permet de penser que, malgré la différence importante de rayon ionique entre le magnésium et le zirconium, les cations ne seraient pas ordonnés au moins dans les sites heptacoordinés. D'autre part, si les cations étaient ordonnés, on observerait un abaissement de la symétrie de R $\bar{3}$ à P $\bar{1}$ ou P 1 ce qui entraînerait vraisemblablement une déformation de la maille, qui ne se manifeste nullement. Étant donnée la forte probabilité de présence du zirconium dans les sites à coordinence 7, il est toutefois possible de placer un magnésium au sommet de la maille sans changer la symétrie.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) D. VIECHNICKI et V. S. STUBICAN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, n° 6, 1965, p. 292-297.
(2) I. HINZ et A. DIETZEL, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 39, n° 11, 1962, p. 530-533.
(3) M. PEREZ Y JORBA, *Thèse*, Paris, 1962; *Ann. Chim.*, 1962.
(4) J. LEFÈVRE, *thèse*, Paris, 1963; *Ann. Chim.*, 7, 1962.
(5) J. C. GILLES et R. COLLONGUES, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1084; J. C. GILLES, *Thèse*, Paris, 1965; *Revue des Hautes températures et des Réfractaires*, 2, 1965, p. 237.
(6) F. J. FELTEN et E. A. AITKEN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1962, p. 35-43.
(7) HANS J. BORCHARDT, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 2, n° 1, 1963, p. 170-173.
(8) F. A. AITKEN, S. F. BARTRAM et E. F. JUENKE, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 1964, p. 949-954.
(9) L. L. Y. CHANG et B. PHILLIPS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, n° 12, 1964, p. 1792-1794.
(10) L. L. Y. CHANG, M. G. SCROGER et B. PHILLIPS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 1179-1184.
(11) M. R. THORNBER, D. J. M. BEVAN et J. GRAHAM, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 1183-1190.
(12) J. O. SAWYER, B. G. HYDE et LEROY-EYRING, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (4), 1965, p. 1190-1199.

(*Laboratoire de Chimie appliquée
de l'État solide,
C. E. C. M.,
15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la chimisorption du carbone et de l'oxygène à la surface du molybdène.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Touboul**, **Pierre Ailloud**, Mme **Léa Minel** et M. **Jean-Paul Langeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'existence d'atomes chimisorbés d'oxygène ou de carbone est mise en évidence par la striation des surfaces. Ces éléments sont introduits sur les surfaces (surface de l'échantillon et des joints de grains), soit par l'atmosphère, soit par diffusion à travers le métal. Ce phénomène peut expliquer la précipitation superficielle du carbure observée lors du refroidissement du molybdène.

Nous avons signalé dans une Note précédente [1] que la précipitation du carbure de molybdène s'effectuait, par refroidissement, préférentiellement à la surface des cristaux : surface de l'échantillon et des joints de grains. Ce phénomène peut être expliqué en supposant la présence à haute température d'atomes de carbone chimisorbés sur ces surfaces. Lors du refroidissement, ces atomes se rassembleraient pour y former les premiers germes. Le nombre d'atomes (environ 5.10^{14} par centimètre carré) nécessaire pour recouvrir la surface d'un métal, quoique très faible par rapport à celui généralement présent en solution solide dans le molybdène, est cependant suffisant pour donner naissance aux germes. La croissance de ceux-ci fait ensuite intervenir la diffusion du carbone en solution solide.

Cette étude a été conduite sur des plaquettes de molybdène, fondu sous vide, de 7 cm de long, 5 mm de large et 1 mm d'épaisseur. Deux types de traitements thermiques, par effet Joule, ont été effectués. L'un sous basse pression d'un gaz connu et l'autre sous vide poussé. Dans le premier cas, la pression du gaz est stabilisée à une valeur choisie entre 10^{-5} et 10^{-7} torr grâce à une fuite réglable. Dans le deuxième cas, la pression, au cours du recuit à haute température, est maintenue au-dessous de 10^{-8} torr.

Dans certaines conditions, la présence d'atomes chimisorbés à la surface d'un métal entraîne une modification de l'anisotropie de tension superficielle entre les divers plans cristallins et se traduit par l'apparition de stries ou de facettes [[2], [3]]. Nous avons trouvé sur le molybdène et sur le tungstène des effets semblables produits, soit par l'oxygène, soit par le carbone.

Quatre facteurs importants semblent contrôler le phénomène : la présence en surface d'une quantité suffisante d'atomes chimisorbés, la température, l'orientation du grain et les défauts existant en surface. Le premier facteur est étroitement lié au second et dépend des conditions de traitement. Lors des recuits oxydants où la pression d'oxygène est maintenue au voisinage de 2.10^{-5} torr, la striation s'observe très facilement entre 1000

et 1750°C (*fig.* 1). Elle est d'autant plus marquée que la température est plus basse. De plus, les arêtes des facettes formées entre 1000 et 1300°C soit beaucoup plus vives que celles obtenues aux températures supérieures. Lors des traitements à 1000°C, et bien que le molybdène ne sont pas

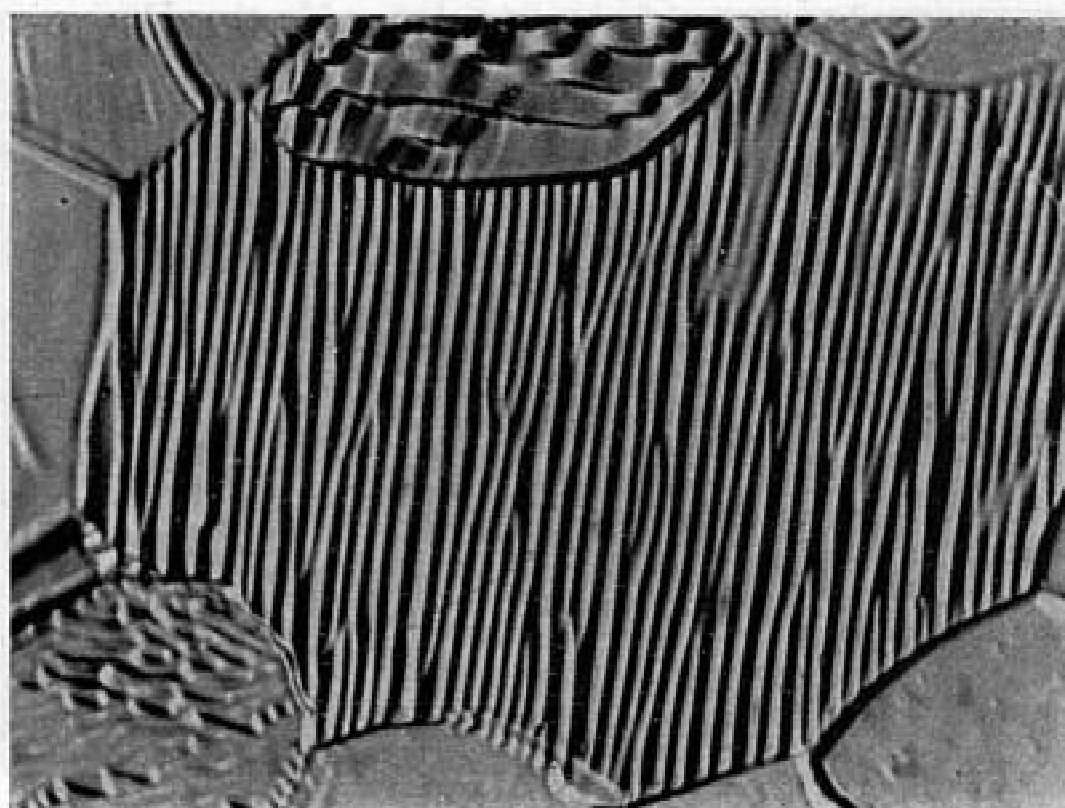


Fig. 1. — Molybdène recuit 1 h à 1300°C sous une pression d'oxygène de 2.10^{-5} torr. (G × 400.)



Fig. 2. — Striation près d'une empreinte. (G × 800.)

totalement recristallisé, la striation se produit aussi bien sur la matrice restaurée que sur les premiers cristaux.

Le phénomène est sensible à l'orientation des cristaux : le pôle de la surface striée étant le plus souvent proche de {110}. Dès que les cristaux atteignent quelques millimètres de diamètre, tels ceux obtenus par recristallisation secondaire, la striation se localise à proximité des

joints. Nous observons aussi avec netteté la présence de nombreuses facettes au voisinage de défauts de surface tels que rayures ou empreintes (*fig.* 2). Elles peuvent, en particulier, occuper toute la surface d'un grain dans le cas d'un mauvais polissage électrolytique. Les tensions locales créées aux

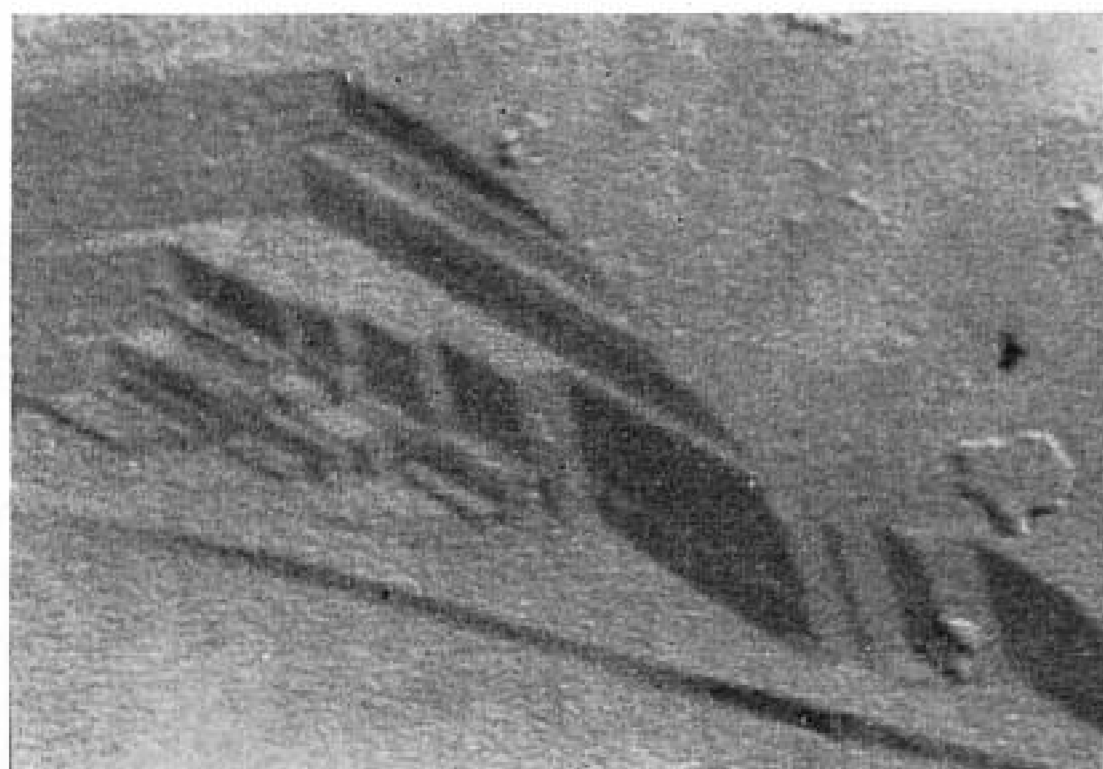


Fig. 3. — Molybdène recuit 2 h à 1900°C sous une pression d'oxygène de 2.10^{-5} torr. Microfractographie électronique de la rupture intergranulaire. (G × 20 000.)



Fig. 4. — Molybdène fondu au four à bombardement électronique. Microfractographie optique de la rupture intergranulaire. Les précipités de carbure sont visibles. (G × 1000.)

extrémités par la fixation de l'éprouvette et la dilatation de celle-ci au cours du chauffage provoquent, de façon reproductible, une striation abondante de ces régions.

Lors des traitements effectués à des températures supérieures à 1700°C, les atomes d'oxygène diffusent suffisamment dans le molybdène pour se

chimisorber à la surface des joints de grains; la rupture étant alors intercristalline, la microfractographie optique ou électronique (*fig.* 3) permet de mettre en évidence la striation de certains joints de grains.

Toutes ces observations se retrouvent lorsque les atomes chimisorbés sont des atomes de carbone. Ainsi, lorsque la carburation est effectuée sous une pression d'acétylène de 2.10^{-5} torr, la striation en surface est rapide au-dessous de 1500°C. Par ailleurs, les fractographies obtenues après traitement à plus haute température montrent une striation des joints de grains comparable à celle obtenue par Henry [4] sur des alliages fer-oxygène.

Ayant montré que les atomes de carbone pouvaient, tout comme ceux d'oxygène, se chimisorber en surface et aux joints de grains du molybdène, il restait à prouver que ces atomes pouvaient provenir aussi de la solution solide. Pour cela, nous avons carburé un échantillon en déposant sur une seule face une feuille de graphite très fine et en le chauffant à haute température sous vide poussé pour obtenir la diffusion du carbone. Nous avons pu effectivement observer, dans ces conditions, la striation de certains grains sur les deux faces. Par ailleurs, un échantillon contenant initialement 400.10^{-6} de carbone, chauffé sous vide poussé et refroidi lentement, présente des joints de grains striés. Le même phénomène se retrouve (*fig.* 4) sur un lingot industriel de molybdène « bas carbone » fondu au four à bombardement électronique.

Ces observations semblent confirmer l'hypothèse que nous avons émise concernant l'existence à haute température, d'atomes de carbone chimisorbés sur les surfaces des grains et le rôle de ces atomes dans la formation des premiers germes de carbure de molybdène lors du refroidissement.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) J.-P. Touboul et J.-P. Langeron, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1285.
(2) J. Bénard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 203.
(3) L. Renucci et J.-P. Langeron, *Journal of Nuclear Materials*, 23, 1967, p. 79.
(4) G. Henry, J. Plateau et C. Crussard, *Revue du Nickel*, 1, janvier-février 1960, p. 1.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle famille de séléniures doubles formés par le chrome trivalent et les lanthanides légers.* Note (*) de MM. **Nguyen Huy-Dung**, **Jean Etienne** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation et description cristallographique des composés $LCrSe_3$ (avec L = La à Nd), orthorhombiques de groupe d'espace $P\,2_1 2_1 2_1$.

Dans le cadre d'une étude générale des combinaisons des chalcogénures de chrome avec les chalcogénures de lanthanides [(1), (2)], nous présentons ici des séléniures doubles contenant les deux éléments métalliques à l'état trivalent. Leur formule générale est $LCrSe_3$, dans laquelle L désigne un lanthanide léger : La, Ce, Pr et Nd. Des composés de ce type n'existent pas avec les autres lanthanides, ni parmi les sulfures. Une étude parallèle faite avec les lanthanides divalents et le chrome trivalent sera présentée ultérieurement, et viendra compléter un Mémoire récent de Omloo et Jellinek (3).

Ces composés sont préparés à partir de Cr_2Se_3 (obtenu en chauffant les éléments en ampoule scellée vers 1000° pendant 24 h) et du séléniure de lanthanide L_2Se_3 (obtenu par action de l'hydrogène sélénié sur les oxydes vers 1200°). Le mélange des deux séléniures, comprimé, est chauffé en ampoule scellée, sous vide, vers 1000°, pendant un temps variable suivant la terre rare, puis est refroidi lentement dans le four, la décroissance de la température se faisant généralement suivant un gradient de 100° par jour. Pour le lanthane et le cérium, 4 jours de chauffage à 1000° suffisent, pour le praséodyme le chauffage doit être prolongé pendant une semaine, et pour le néodyme la combinaison ne paraît complète qu'au bout de trois semaines. Au-dessous de 1000°, la vitesse de combinaison devient très lente et vers 850°, il faut chauffer deux mois afin d'obtenir une réaction sensiblement totale dans le cas du lanthane ou du cérium.

Ces composés ne sont pas stables à haute température. Leur chauffage en ampoule scellée vers 1100°, suivi d'une trempe, conduit à leur décomposition, avec formation de nouvelles phases, ayant une composition différente, sur lesquelles nous reviendrons prochainement. Il ne semble pas qu'il s'agisse d'une décomposition péritectique, car aucune trace de fusion ne peut être observée au cours de ces essais (à condition toutefois qu'il n'y ait pas un défaut de sélénium). D'autre part, on n'observe sur les thermogrammes d'analyse thermique différentielle aucun accident ther-

mique imputable à ces décompositions, ce qui peut être dû à la lenteur de toutes les réactions observées dans ces systèmes.

Ces composés sont très inertes chimiquement, et ne sont attaqués que par les acides minéraux forts.

Les méthodes de préparation ci-dessus conduisent à des masses microcristallines. Des monocristaux de taille suffisante ont été préparés par la méthode des fondants, en chauffant $CeCrSe_3$ en présence de 2 parties d'iodure de cérium dans une ampoule de silice scellée, vers 800° pendant trois semaines. Parmi les cristaux formés, nous avons isolé une aiguille lamellaire de 120 μ de long et 40 μ de large sur laquelle a porté notre étude cristallographique. Celle-ci a été réalisée suivant les méthodes de Weissenberg et de précession de Buerger. Le système est orthorhombique, avec une maille très plate :

	a(Å).	b(Å).	c(Å).	d_{calc}(g/cm³).	d_{obs}.
$LaCrSe_3$	8,11	13,79	3,96	6,41	6,35
$CeCrSe_3$	8,08	13,74	3,95	6,52	6,47
$PrCrSe_3$	8,05	13,70	3,93	6,58	—
$NdCrSe_3$	8,01	13,61	3,91	6,74	—

Ces paramètres ont été calculés par affinement avec la méthode des moindres carrés, à partir des réflexions d'un diagramme de Debye et Scherrer obtenu avec le rayonnement K_α d'une anticathode de chrome.

La maille contient quatre masses formulaires, et les masses spécifiques calculées et observées sont en excellent accord les unes avec les autres.

Diagramme de Debye-Scherrer de $CeCrSe_3$.

Intensités.	Indices h k l.	d_{obs}(Å).	Intensités.	Indices h k l.	d_{obs}(Å).
f	1 3 0	3,986	mf	3 2 0	2,509
f	2 1 0	3,884	f	1 4 1	2,471
f	0 1 1	3,796	f	2 3 1	2,405
ff	1 1 1	3,429	ff	3 3 0	2,321
f	2 3 0	3,030	f	0 6 0	2,289
f	0 3 1	2,991	F	0 5 1	2,256
F	1 3 1	2,806	M	{ 1 6 0 / 3 1 1 }	2,203
F	2 1 1	2,766	f	2 4 1	2,182
mf	3 1 0	2,645	F	3 2 1	2,119
FF	2 4 0	2,616	F	3 3 1	2,000
mf	2 2 1	2,602	F	0 0 2	1,978

Les seules conditions présentées par les réflexions sont telles que $h00$, $0k0$ et $00l$, n'existent que pour h ou k ou l pairs. Un seul groupe d'espace est

compatible avec ces réflexions : $P\,2_1 2_1 2_1$. Nous poursuivons actuellement l'étude de la structure cristalline.

Le comportement magnétique et électrique de ces composés sera prochainement décrit.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) M. PATRIE, NGUYEN HUY-DUNG et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1575.

(2) M. PATRIE, NGUYEN HUY-DUNG, N. RODIER, N. NIKOLOVA, M. LEPELTIER et J. FLAHAUT, *Colloque des Terres rares*, Paris, 1969, Édit. C. N. R. S. (à paraître).

(3) W. P. F. A. M. OMLOO et F. JELLINEK, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 87, 1968, p. 545.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude structurale de deux nouvelles phases cristallines* TeO_2, CuO-$2TeO_2$, CuO. Note (*) de MM. **Jacques Moret**, **Étienne Philippot** et **Maurice Maurin**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux nouvelles phases cristallines TeO_2, CuO et $2TeO_2$, CuO ont été mises en évidence dans le système TeO_2-CuO et préparées sous forme de monocristaux par voie hydrothermale. Leurs constantes de réseau et leurs diagrammes de poudre avec indexation sont donnés.

J.-J. Berzelius [1] décrit la préparation d'un tellurite de cuivre par double décomposition. E. Montignie [2] utilise pour cela l'action de l'anhydride tellureux sur l'oxyde du métal.

U. S. Yakovleva et Sh. Ganelina [3] signalent l'existence des composés $CuTeO_3$, H_2O; $x CuTeO_3$, $y CuSO_4$; $x CuTeO_3$, $y Cu(OH)_2$.

Tableau I : TeO_2, CuO.

$d_{exp.}$	$d_{calc.}$	I_r.	h k l.	$d_{exp.}$	$d_{calc.}$	I_r.	h k l.
6,3383	6,3526	f	0 2 0	2,1473	2,1491	f	0 4 2
5,3040	5,3040	f	0 1 1	2,0376	2,0380	f	3 3 1
4,8701	4,8751	f	1 2 0	1,9901	1,9906	f	0 6 1
4,3496	4,3502	M	1 1 1	1,9852	1,9865	f	2 5 1
4,2913	4,2982	f	0 2 1	1,9262	1,9557	f	1 6 1
3,8047	3,8018	f	2 0 0	1,9163	1,9165	f	0 5 2
3,7353	3,7417	f	1 2 1	1,9011	1,9009	f	4 0 0
3,6331	3,6422	f	2 1 0	1,8900	1,8923	f	3 1 2
3,4266	3,4279	M	0 3 1	1,8826	{ 1,8849	f	{ 1 0 3
3,2615	3,2622	f	2 2 0		{ 1,8799		{ 4 1 0
3,1750	3,1764	M	0 4 0	1,8753	1,8760	f	3 4 1
3,1227	3,1250	f	1 3 1	1,8588	1,8583	f	1 5 2
3,0888	3,0900	F	2 1 1	1,8503	1,8500	f	2 6 0
2,9302	2,9309	M	1 4 0	1,8314	1,8323	f	3 2 2
2,9153	2,9185	f	0 0 2	1,8056	1,8071	f	1 2 3
2,8464	2,8477	TTF	2 2 1	1,7891	1,7894	f	4 1 1
2,8411	2,8444	TF	0 1 2	1,7665	{ 1,7680	f	{ 0 3 3
2,7859	2,7900	f	0 4 1		{ 1,7655		{ 1 7 0
2,6618	2,6641	f	1 1 2	1,7633	1,7635	f	2 6 1
2,6496	2,6520	f	0 2 2	1,7415	1,7439	f	3 3 2
2,6195	2,6193	f	1 4 1	1,7384	1,7385	f	4 2 1
2,5473	2,5458	f	2 3 1	1,7323	1,7332	f	0 7 1
2,5047	2,5041	f	1 2 2	1,7202	1,7220	f	1 3 3
2,4363	2,4376	f	2 4 0	1,7160	1,7161	F	2 1 3
2,4024	2,4032	f	0 3 2	1,7113	1,7113	F	2 5 2
2,3539	2,3541	f	3 2 0	1,6902	1,6899	f	1 7 1
2,3304	2,3299	f	0 5 1	1,6698	1,6710	f	2 2 3
2,2783	2,2775	M	2 1 2	1,6625	1,6624	f	4 3 1
2,2254	2,2277	f	1 5 1	1,6310	1,6311	f	4 4 0
2,1831	2,1832	f	3 2 1	1 6247	1,6250	f	3 6 0

TABLEAU II : $2\,TeO_2$, CuO.

$d_{exp.}$	$d_{calc.}$	I_r.	h k l.
6,4863	6,4929	f	1 0 0
4,6668	4,6615	F	0 2 0
3,8111	3,8168	f	1 1 1
3,7697	3,7860	f	1 2 0
3,6507	3,6498	f	$\bar{1}$ 2 1
3,5955	3,5923	M	0 0 2
3,4344	3,4374	f	$\bar{1}$ 1 2
3,3531	3,3520	F	0 1 2
3,2429	3,2465	f	2 0 0
3,1950	3,1997	f	$\bar{2}$ 1 1
3,1163	3,1135	F	1 2 1
3,0680	3,0659	TTF	2 1 0
2,9358	2,9335	M	$\bar{2}$ 0 2
2,8968	2,8971	f	$\bar{1}$ 2 2
2,8464	2,8454	F	0 2 2
2,7978	2,7983	F	$\bar{2}$ 1 2
2,7476	2,7462	F	$\bar{1}$ 3 1
2,6649	2,6650	f	1 1 2
	2,6640		2 2 0
2,5473	2,5495	f	2 1 1
2,4792	2,4828	f	$\bar{2}$ 2 2
2,4427	2,4437	f	$\bar{1}$ 1 3
2,3901	2,3883	f	1 2 2
2,3492	2,3502	f	0 3 2
2,3189	2,3195	f	0 1 3
2,3052	2,3041	f	2 2 1
2,2456	2,2449	f	2 3 0
2,2243	2,2251	f	$\bar{1}$ 2 3
	2,2240		$\bar{3}$ 1 1
2,1651	2,1643	f	3 0 0
2,0923	2,0918	f	2 0 2
2,0795	2,0806	f	$\bar{2}$ 2 3

$d_{exp.}$	$d_{calc.}$	I_r.	h k l.
2,0722	2,0724	f	1 3 2
2,0561	2,0552	F	2 1 2
2,0376	2,0361	M	1 4 1
2,0170	2,0167	f	2 3 1
1,9926	1,9932	f	1 1 3
1,9876	1,9891	f	$\bar{3}$ 2 2
1,9713	1,9718	f	$\bar{1}$ 4 2
1,9632	1,9631	f	$\bar{1}$ 3 3
	1,9630		3 2 0
1,9552	1,9552	f	0 4 2
1,9087	1,9084	f	2 2 2
1,8688	1,8691	f	1 2 3
	1,8683		3 1 1
1,8602	1,8600	f	$\bar{1}$ 1 4
1,8489	1,8390	f	2 0 4
1,8433	1,8434	f	$\bar{3}$ 3 1
1,8246	1,8249	f	$\bar{2}$ 4 2
1,8036	1,8034	f	$\bar{3}$ 2 3
1,7957	1,7961	f	0 0 4
1,7917	1,7921	f	1 5 0
1,7768	1,7770	f	$\bar{1}$ 5 1
1,7633	1,7637	f	0 1 4
1,7178	1,7187	f	$\bar{2}$ 2 4
1,7036	1,7033	f	$\bar{4}$ 0 2
1,6793	1,6785	f	$\bar{3}$ 0 4
1,6748	1,6755	f	$\bar{4}$ 1 2
1,6548	1,6552	f	2 1 3
1,6466	1,6461	f	$\bar{2}$ 4 3
1,6337	1,6334	f	$\bar{3}$ 4 1
1,6247	1,6253	f	3 3 1

G. Gattow et O. J. Lieder (4) annoncent la préparation par synthèse hydrothermale de $CuTeO_3$. O. J. Lieder et G. Gattow (5) donnent les constantes cristallographiques de $CuTeO_3$, $2\,H_2O$ et $Cu_2O\,(TeO_3)$ obtenus sous forme de monocristaux par voie hydrothermale, enfin M. A. Berchenko et A. I. Belyaev (6) décrivent une préparation de $CuTeO_3$, $2\,H_2O$ amorphe.

Nous nous sommes attachés à l'étude du système TeO_2-CuO pour essayer d'isoler et de caractériser les phases cristallines susceptibles d'exister. Nous avons pu ainsi montrer l'existence des deux combinaisons nouvelles suivantes : TeO_2, CuO et $2\,TeO_2$, CuO. Ces deux composés ont été préparés par deux voies distinctes. D'une part, par le traitement suivant sous atmosphère d'argon : fusion directe des oxydes de cuivre et de tellure dans les proportions indiquées par leur formule, respectivement à 680 ou 700°C, puis refroidissement, broyage fin et recuit à 558 ou 450°C. D'autre part, par synthèse hydrothermale en tubes scellés en or, sous haute pression à la température de 350°C et pour une durée de chauffe

de 12 h. Les réactifs de départ étant $CuSO_4, 5H_2O$; TeO_2; KOH et H_2O choisis dans des proportions appropriées. Nous avons, dans cette deuxième méthode, obtenu des monocristaux qui nous ont ainsi permis, en plus d'une étude radiocristallographique au goniomètre sur échantillons plans monocristallins, une étude sur monocristal par la méthode du rétigraphe.

TeO_2, CuO cristallise dans le système orthorhombique groupe d'espace $P2_1nb$ ou $Pmnb$ avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 7,604 \pm 0,006 \text{ Å}, \quad b = 12,705 \pm 0,006 \text{ Å}, \quad c = 5,837 \pm 0,004 \text{ Å};$$

les masses volumiques expérimentales et calculées $\rho_{exp}^{20°C} = 5,62$ g/cm^3 et $\rho_{calc} = 5,637$ g/cm^3 imposent un nombre de motifs par maille Z = 8, $2TeO_2, CuO$ cristallise dans le système monoclinique groupe d'espace $P2_1/C$ avec les paramètres de maille suivants :

$$a = 6,869 \pm 0,003 \text{ Å}, \quad b = 9,324 \pm 0,006 \text{ Å}, \quad c = 7,608 \pm 0,006 \text{ Å},$$
$$\beta = 109,08 \pm 0{,}03°,$$

les masses volumiques expérimentales et calculées $\rho_{exp}^{20°C} = 5,75$ g/cm^3 et $\rho_{calc} = 5,75$ g/cm^3 conduisent à un nombre de motifs par maille Z = 4. Les tableaux I et II donnent pour chacune de ces phases cristallines les distances interréticulaires expérimentales et calculées avec les indexations des plans correspondants et leurs intensités relatives.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) J. J. Berzelius, *Pogg. Ann.*, 8, 1826, p. 423 et 32, 1834, p. 577-627 et 608; *Ann. Chim. Phys.*, (2), 58, 1835, p. 225-281 et 259.
(2) E. Montignie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (5), 7, 1940, p. 681-685.
(3) U. S. Yakovleva et E. Sh. Ganelina, *Zhur. Neorg. Khim.*, 4, 1959, p. 513-518.
(4) G. Gattow et O. J. Lieder, *Die Naturwissenschaften*, 50 (21), 1963, p. 662.
(5) O. J. Lieder et G. Gattow, *Die Naturwissenschaften*, 53 (10), 1966, p. 250-251.
(6) M. A. Berchenko et A. I. Belyaev, *Zhur. Neorg. Khim.*, 12, 1967, p. 1774-1781.

*(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractérisation structurale d'un amidoaluminate de calcium.* Note (*) de M. **Pierre Palvadeau**, Mlle **Anne-Marie Trélohan** et M. **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Un amidoaluminate de calcium, $CaAl(NH_2)_5$, est obtenu, en tube scellé à la température ordinaire, par attaque d'aluminium métallique par une solution de calcium dans l'ammoniac liquide. L'obtention de monocristaux a permis de caractériser une maille quadratique de paramètres $a = 6,471 \pm 0,005$ Å et $c = 12,244 \pm 0,009$ Å. Le groupe d'espace est $P\,4_2 22$ et il y a quatre motifs $CaAl(NH_2)_5$ par maille élémentaire. Par dégradation thermique se forme un imidoamidure $CaAl(NH_2)(NH)_2$.

Dans une publication antérieure (1) nous signalions l'obtention d'amidoaluminates alcalins $MAl(NH_2)_4$ par attaque, en tube scellé à la température ordinaire, d'aluminium métallique par des solutions, dans l'ammoniac liquide, des différents métaux alcalins.

Dans les mêmes conditions l'aluminium est attaqué par des solutions de calcium dans l'ammoniac liquide. Cependant des différences notables se manifestent par rapport au comportement des alcalins :

— Alors que la présence d'amidure alcalin MNH_2 n'a jamais été observée aux côtés de l'amidoaluminate $MAl(NH_2)_4$, pour le calcium, au contraire, un dépôt blanc d'amidure $Ca(NH_2)_2$ est présent à chaque fois au fond des tubes réactionnels.

— Les amidoaluminates alcalins, fortement solubles dans l'ammoniac liquide, étaient isolés par recristallisation à partir des solutions correspondantes; dans les expériences réalisées avec le calcium on observe au contraire la croissance de cristaux translucides sur les copeaux d'aluminium utilisés.

Les cristaux ainsi formés sont triés à la pince et soumis à l'analyse chimique. Les résultats des dosages permettent de leur attribuer la formule $CaAl(NH_2)_5$: les valeurs expérimentales comparées aux valeurs théoriques sont en effet les suivantes :

	Ca.	Al.	N.
% trouvé	27,21	18,37	47,61
% théorique	27,17	19,00	47,0

La constante du rapport Ca/Al pour des concentrations variables en aluminium et en calcium et l'identification radiocristallographique excluent la présence d'amidure de calcium.

L'obtention de monocristaux de taille suffisante pour être utilisables en radiocristallographie a permis une étude structurale. La reconnaissance des éléments de symétrie effectuée sur des clichés de Laue par transmission permet de caractériser un réseau quadratique. Des diagrammes de précession de Buerger, des clichés effectués à la chambre de Weissenberg donnent une valeur approchée des paramètres. Après indexation des raies du spectre

TABLEAU.

d_{mes}.	d_{calc}.	h k l.	I.
6,47	6,47	1 0 0	m
6,12	6,12	0 0 2	f
5,72	5,72	1 0 1	F
4,57	4,57	1 1 0	f
4,44	4,44	1 0 2	M
3,45	3,45	1 0 3	m
3,229	3,23	2 0 0	f
3,063	3,061	0 0 4	f
2,864	2,862	2 0 2	f
2,766	2,767	1 0 4	M
2,628	2,620	1 2 2	M
2,530	2,530	2 0 3	f
2,353	2,362	1 2 3	f
2,290	2,290	1 0 5	f
2,150	2 159	3 0 0	f
2 118	2,120	3 0 1	f
2,032	2,036	3 0 2	f
1,901	1,908	3 0 3	tf
1,865	1,864	1 1 6	tf
1,820	1,820	3 1 3	tf
1,792	1,796	2 3 0	tf
1,764	1,764	3 0 4	tf
1,683	1,688	1 0 7	tf
1,615	1,619	4 0 0	tf
1,539	1,539	2 0 7	tf
1,464	1,466	1 4 3	tf
1,358	1,359	3 0 7	tf
1,148	1,150	3 0 9	tf

Debye-Scherrer, les paramètres sont affinés par la méthode de Thewlis [2]. Les valeurs obtenues sont les suivantes :

$$a = 6,471 \pm 0,005 \text{ Å}, \qquad c = 12,244 \pm 0,008 \text{ Å}.$$

Le tableau rend compte du spectre Debye-Scherrer de $CaAl(NH_2)_5$ et fait figurer en face de chaque distance interréticulaire les indices de Miller qui lui correspondent.

L'examen des indices de Miller attribués aux différentes taches met en évidence les règles d'existence suivantes : les taches $0kl$ n'apparaissent que si $l = 2n$ et les taches $00l$ n'existent que si $l = 2n$. Ceci permet de caractériser le groupe d'espace $P\,4_2\,22$. La densité mesurée selon une méthode basée sur la poussée reçue par un fluide [3] ($d_{mes} = 1,92$), implique la présence de quatre motifs $CaAl(NH_2)_5$ par maille élémentaire ($d_{calc} = 1,90$).

Chauffé sous vide $CaAl(NH_2)_5$ perd une mole NH_3 dès 80°C en menant à un imidoamidure de formule globale $CaAl(NH_2)_3NH$:



$$CaAl(NH_2)_5 \rightarrow CaAl(NH_2)_3(NH) + NH_3.$$

L'imidoamidure est amorphe aux rayons X. Peu stable il se décompose à son tour dès 100°C avec une perte d'une demi-mole NH_3 :



$$2\,CaAl(NH_2)_3NH \longrightarrow Ca_2Al_2(NH_2)_4(NH)_3 + NH_3.$$

A 470°C, le départ d'une autre demi-molécule d'ammoniac conduit à un amido-amidure :



$$Ca_2Al_2(NH_2)_4(NH)_3 \rightarrow Ca_2Al_2(NH_2)_2(NH)_4 + NH_3.$$

Très stable l'imidoamidure ne se décompose sous vide qu'au-delà de 900°C. Sa dégradation se révèle complexe. Ccpendant elle ne semble pas mener dans les conditions décrites à un nitrure double d'aluminium et de calcium.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) R. Brec et J. Rouxel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1968, p. 2721.

(2) J. Thewlis, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 849.

(3) P. Hagenmuller, M. Pouchard et L. Rabardel, Brevet C. N. R. S., 1965.

(*Laboratoire de Chimie minérale A*,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 1044, 44-*Nantes*,
Loire-Atlantique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Complexation du zirconium et du hafnium par les oxyanions minéraux.* Note (*) de M. **Jean Deabriges**, présentée par M. Georges Champetier.

La comparaison des propriétés complexantes de onze oxyanions minéraux vis-à-vis du zirconium et du hafnium permet d'observer que les caractéristiques essentielles déterminant le pouvoir complexant de ces anions sont : l'électronégativité de l'atome porteur d'oxygènes et le rapport de la charge formelle de l'anion par le nombre d'atomes d'oxygène.

La chimie du zirconium et du hafnium en milieu aqueux est encore très insuffisamment connue. Pourtant, à partir de leurs caractéristiques, il est possible de prévoir un certain nombre de leurs propriétés chimiques. D'après les conceptions de L. Pauling ([1]) sur l'électroneutralité et la répartition des charges, il ne doit probablement pas exister d'ions Zr^{4+}, ZrO^{2+}, $ZrOH^{3+}$, etc. En milieu aqueux, le zirconium et le hafnium ne peuvent être que sous la forme d'ions complexes ou de composés polymères à liaisons covalentes ([11]).

Les coordinences prévisibles et effectivement observées de ces deux éléments sont comprises entre 6 et 8 ou même 12 [([4]), ([7]), ([8]), ([9])]. En effet, le rapport des rayons « univalents » de Zr (1,09), O (1,76), F (1,36), Cl (1,81) est supérieur à 0,414 ([1]), la charge formelle du centre coordinateur est grande, le métal a la configuration d^0, les différences d'énergie entre les orbitales $(n-1)d$, ns et np sont faibles [([1]), ([4])]. A ces coordinences correspondent des polyèdres de coordination prévus par la répulsion minimale des orbitales de valence ([5]) : octaèdre, bipyramide pentagonale, antiprisme et dodécaèdre.

D'autre part, la faible électronégativité des éléments Zr et Hf, leur rayon ionique petit ([1]) et leur état d^0 au degré d'oxydation IV les font classer parmi les acides de Lewis dits « durs » ([6]). Ils formeront préférentiellement des liaisons covalentes avec des bases comportant des atomes peu polarisables et fortement électronégatifs, donc essentiellement des réactifs contenant du fluor et de l'oxygène. En milieux aqueux, il y aura toujours des réactions de compétition entre le coordinat introduit et H_2O ou OH^-.

Actuellement, les seuls coordinats étudiés sont : F^-, Cl^-, SO_4^{--}, ClO_4^-, NO_3^- et quelques réactifs organiques. Aucun travail systématique et comparatif n'a été réalisé sur l'action des coordinats oxygénés. Dans l'état actuel des connaissances, il est donc impossible de prévoir ou d'expliquer les possibilités de complexation du zirconium et du hafnium par un réactif oxygéné minéral. Nous nous sommes proposés de combler cette lacune par l'étude systématique et comparative de la complexation de ces deux éléments par une série de ligands minéraux oxygénés complémentaires de ceux utilisés jusqu'ici, soit : OH^-, IO_3^-, $NH_2SO_3^-$, PO_4^{3-},

$H_2PO_2^-$ [(10), (11)]. La comparaison des possibilités de complexation de tous ces réactifs va nous permettre de mettre en évidence les caractères essentiels favorisant les propriétés complexantes des ions oxygénés vis-à-vis du zirconium et du hafnium.

Cette comparaison est basée sur deux critères : la concentration en oxyanions à partir de laquelle on note la présence d'anions complexes, et celle à partir de laquelle les formes anioniques deviennent prépondérantes. Nous avons utilisé les résines échangeuses d'ions pour faire ces déterminations (11).

Tout d'abord nous remarquons que les anions polycondensés ($S_2O_8^{--}$, $C_2O_4^{--}$, $(PO_3)_n^{n-}$, etc.) sont très complexants parce que leur condensation favorise la formation de chélates (11). Nous ne considérons par la suite que les anions monocondensés.

Nous donnons dans le tableau I, une récapitulation des travaux antérieurs et de nos résultats [(10), (11)].

TABLEAU I.

	CO_3^{--} (*).	$H_2PO_2^-$.	SO_4^{--} (*).	IO_3^-.	$NH_2SO_3^-$.	NO_3^- (*).	ClO_4^- (*).	PO_4^{3-}.
Présence d'anions complexes.....	–	0,01 à 0,02 N	0,2 N	0,4 N	1,5 à 1,7 N	2 à 3 N	3 à 4 N	12 N
Anions complexes prépondérants...	$\frac{CO_3^{--}}{Zr} > 1$	0,3 N	0,5 N	0,4 N	–	6 N	–	–

(*) Travaux antérieurs.

Nous remarquons ainsi que la tendance à former des complexes anioniques avec le zirconium ou le hafnium décroît de gauche à droite dans la série



$$CO_3^{--} > H_2PO_2^- > SO_4^{--} > IO_3^- \gg NH_2SO_3^- > NO_3^- \geqq ClO_4^- > PO_4^{3-}.$$

Pour déduire de cette classification les caractères essentiels favorisant les propriétés complexantes des anions oxygénés, nous donnons dans le tableau II les principales caractéristiques de chaque oxyanion.

Il apparaît que les possibilités de complexation du zirconium et du hafnium par un oxyanion sont surtout liées à l'électronégativité de l'atome porteur d'oxygène et au rapport de la charge de l'anion par le nombre d'atomes d'oxygène. En effet, pour une même électronégativité de l'atome porteur d'oxygène, l'anion le plus complexant sera celui pour lequel le rapport de la charge totale par le nombre d'atomes d'oxygène est le plus grand (CO_3^{--}, $2/3 > SO_4^{--}$, $1/2 > IO_3^-$, $1/3$). Si par contre nous gardons constant le rapport de la charge totale de l'ion par le nombre d'atomes d'oxygène, le plus complexant sera l'anion dont l'atome porteur d'oxygène a l'électronégativité la plus faible ($IO_3^- > NH_2SO_3^-$) ($H_2PO_2^- > SO_4^{--}$).

TABLEAU II [(1), (2), (11)].

	Électro-négativité de l'atome porteurs d'oxygènes.	Charge / n.at.oxy.	pk_1.	Doublets libres sur l'atome porteur d'oxygènes.	Paires élec-trons π.	Distances X—O (Å).	Rayons hyd. des ions (Å).
CO_3^{--}....	2,5 (2,50)	2/3	6,4	0	1	1,32	3,91
$H_2PO_2^-$...	2,1 (2,06)	1/2	2	0	1	1,51	3,58
SO_4^{--}....	2,5 (2,44)	1/2	<0	0	2	1,49	3,68
IO_3^-.....	2,5 (2,21)	1/3	<0	1	2	1,8-2,0	3,64
$NH_2SO_3^-$.	2,5 (2,44)	1/3	0,99	0	2	1,47-1,49	4,02
NO_3^-.....	3 (3,07)	1/3	<0	0	1	1,22	2,52
ClO_4^-.....	3 (2,83)	1/4	<0	0	3	1,44	2,65
$H_2PO_4^-$...	2,1 (2,06)	1/4	2,1	0	1	1,54	–
HPO_4^{--}..	2,1 (2,06)	1/2	7,2	0	1	1,54	4,6

Nous constatons que, ne paraissent avoir aucune influence : le nombre de doublets libres sur l'atome central, le nombre de paires d'électrons π, la force et la longueur des liaisons X—O.

L'effet stérique permet d'apporter une explication supplémentaire au fait que les anions PO_4^{3-} et $NH_2SO_3^-$ soient moins complexants que $H_2PO_2^-$ et IO_3^-.

Enfin, le degré de dissociation d'un polyacide intervient. C'est le cas par exemple, de l'acide phosphorique. Il est peu complexant parce que seul doit être présent l'ion $H_2PO_4^-$ dans le domaine des fortes concentrations atteintes.

Il existe de nombreux acides minéraux oxygénés dont le pouvoir complexant vis-à-vis du zirconium et du hafnium n'a pas été étudié. A partir de nos conclusions, il nous semble possible de faire les prévisions suivantes.

Parmi les oxyanions dont l'électronégativité de l'atome porteur d'oxygènes est comprise entre 2 et 2,5 (I, S, Se, Te, P, As), les ions qui ont un rapport important de la chage totale par le nombre d'atomes d'oxygène ($>1/3$) seront très complexants. C'est le cas par exemple des anions SO_3^{--}, SeO_3^{--}, SeO_4^{--}, TeO_3^{--}, HPO_3^{--}, AsO_2^- et des dérivés phosphineux, phosphiniques et phosphoniques ($RPHO_2^-$, $RR'PO_2^-$, RPO_3^{--}), suivant leur solubilité et la taille de l'ion.

Nous avons vu aussi que les acides polycondensés ont une forte tendance à former des complexes avec le zirconium et le hafnium. On peut sans doute prévoir que ce sera le cas des acides polythioniques suivant la longueur de la chaîne $(S)_n$, de l'ion hypophosphorique et des dérivés du soufre et du phosphore ($R\text{-}SO_3^-$ et $RR'PO_2^-$) dont la partie organique ou minérale R comporte des groupements hydroxyles ou carboxyliques.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) L. PAULING, *The nature of the chemical Bond*, Cornell University Press, New York, 1960.

(2) F. A. COTTON et G. WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, Interscience Publishers, London, 1962.
(3) R. B. HESLOP et P. L. ROBINSON, *Inorganic Chemistry*, Elsevier Publishing Company, London, 1961.
(4) S. J. LIPPARD et F. A. COTTON, *Progressin Inorganic Chemistry*, 8, Interscience Publishers, 1967.
(5) F. BASOLO et R. G. PEARSON, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, John Wiley, New York, 1967.
(6) R. G. PEARSON, *Sciences*, 151, 1966, p. 172; *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3533.
(7) A. CLEARFIELD, *Rev. Pure and Appl. Chem.*, 14, 1964, p. 91.
(8) W. B. BLUMENTHAL, *The Chémical Behaviour of zirconium*, Van Nostrand Comp. Inc., Princeton, 1958.
(9) J. FISCHER, *Thèse*, Strasbourg, 14 décembre 1968.
(10) J. DEABRIGES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 521-3640-4005.
(11) J. DEABRIGES, *Thèse*, Strasbourg, 18 avril 1969.

(*Laboratoire de Chimie minérale
et structurale,
Institut de Chimie,
1, rue Blaise-Pascal
67-Strasbourg, Bas-Rhin*
et *Département de Chimie,
Université Laval, Québec, Canada.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la cristallisation du chlorure de potassium en solution aqueuse.* Note (*) de M. **Démosthène-Renos Svoronos**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude expérimentale de l'influence de divers sels homoïoniques, sous forme d'impuretés, sur la stabilité des solutions sursaturées de chlorure de potassium.

Dans un travail précédent (1), nous avons étudié la stabilité des solutions aqueuses de KCl exemptes de tout autre corps. La diffusion de la lumière permet de déterminer avec précision le début de la cristallisation spontanée des solutions, ainsi que leur évolution.

Nous avons appliqué, encore ici, la méthode de « dissymétrie » (2). On détermine ainsi le rapport des intensités de lumière diffusée suivant deux angles θ et $\pi - \theta$. Dans l'expression du facteur de « dissymétrie Z », on tient également compte de la diffusion due au solvant pur.

Le présent travail procède de la même manière pour rechercher l'influence de quelques sels sur la stabilité des solutions aqueuses sursaturées de chlorure de potassium.

Les solutions à étudier sont initialement saturées à 25°C, puis sont refroidies avec abaissement linéaire de la température, suivant un programme fixé (3). L'étude est limitée à trois sels : KNO_3, $MgCl_2$, $CaCl_2$, pris isolément et à la présence simultanée des deux derniers dans les solutions de KCl. Une étude sur la stabilité des solutions monosalines sursaturées de chacun de ces trois sels, ainsi mis en jeu, a précédé la recherche de leur influence sur les solutions saturées de KCl.

Les solutions de KNO_3 et $MgCl_2$ saturées respectivement à 25°C, sont préparées et traitées de façon identique à celles de KCl de nos expériences antérieures de manière à éviter toute contamination (1). La solution de $CaCl_2$ est obtenue après filtration sur membrane « Millipore » de 0,45 μ d'une solution saturée en présence du sel à $6H_2O$ en excès à 25°C. Un équilibre préalable a été maintenu pendant 72 h. Toutes ces opérations sont effectuées à 25°C.

La courbe traduisant la variation de la « dissymétrie » du KNO_3 présente une allure similaire à celle du KCl (*fig.* 1). Le minimum observé aux alentours de la saturation est bien marqué, mais déplacé au-dessous de celle-ci vers 22°C. Une augmentation de la « dissymétrie » est suivie ensuite par des cristallisations spontanées à partir de 16°C.

La variation obtenue pour $MgCl_2$, bien moins marquée, présente encore un minimum aux alentours de la température de saturation (*fig.* 1). Au-dessous de la température de la saturation jusqu'à 15°C et après une légère augmentation de la valeur de « dissymétrie », celle-ci reste constante jusqu'à 0°C. La solution saturée en $MgCl_2$ à 25°C, refroidie « linéairement »

jusqu'à — 5°C, est maintenue à cette température pendant 72 h sans cristalliser. Un « recuit » à 10°C pendant 6 jours n'a pas donné de résultats.

Enfin, les valeurs obtenues pour la variation de « dissymétrie », entre 35 et 10°C, pour la solution saturée de $CaCl_2$ à 25°C, oscillent autour de 1,2 et ceci sans laisser apparaître un minimum nettement marqué (*fig.* 1).

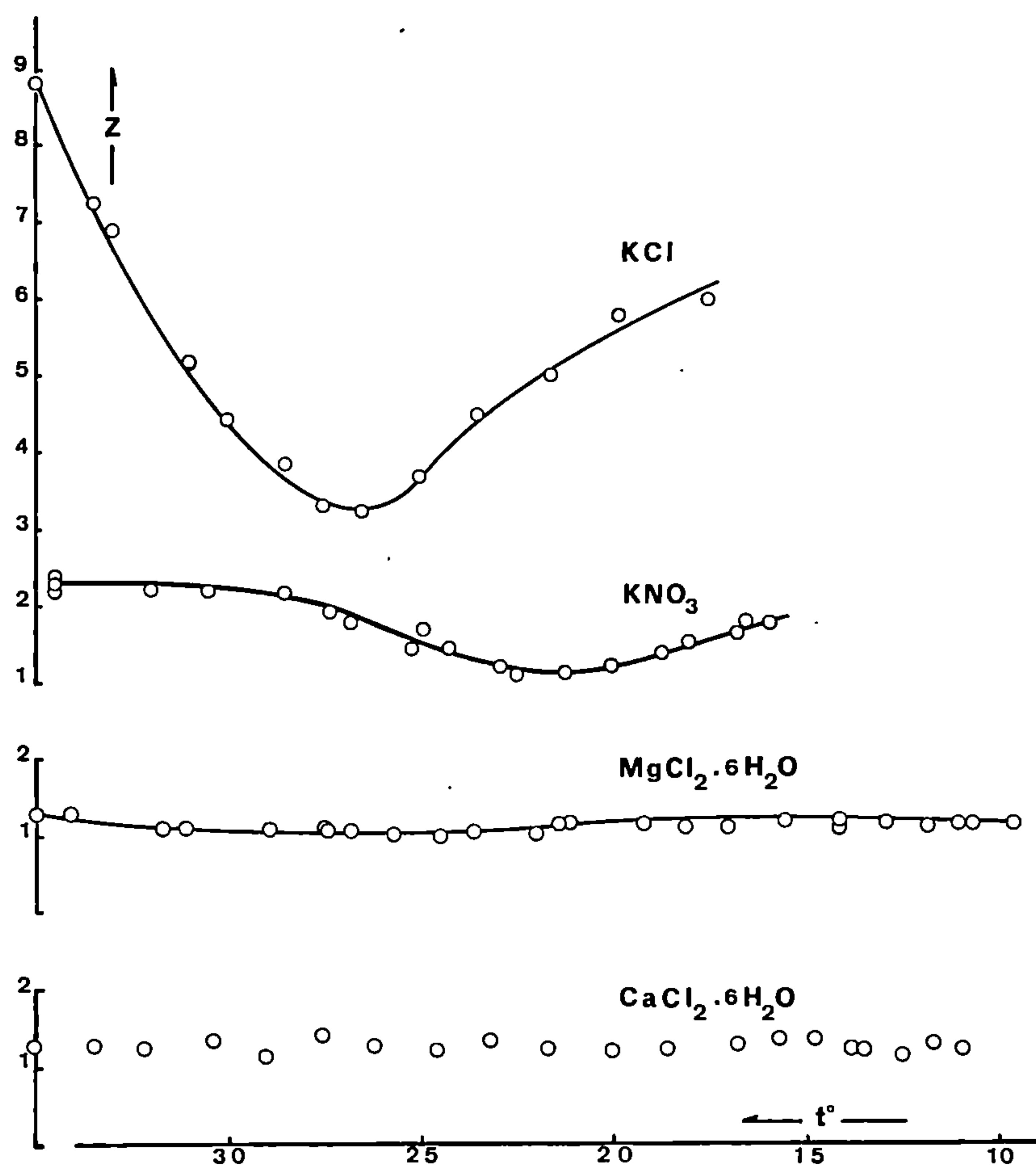


Fig. 1.

Malgré le nombre et l'amplitude des accidents enregistrés sur la courbe, traduisant les variations de la diffusion, aucune cristallisation n'a eu lieu après 4 h de maintien à 10,5°C.

Par contre, dès que la température descend au-dessous de 10°C, les solutions de $CaCl_2$ saturées à 25°C cristallisent spontanément avant que les mesures de diffusion ne soient réalisables. La solution qui « cristallise » se prend en masse et nous obtenons un solide d'aspect vitreux ([4]).

Dans une deuxième série d'expériences, nous avons mesuré la variation de la « dissymétrie » de quatre solutions de KCl saturées à 25°C et contenant respectivement comme « impureté » : KNO_3, 1 %; $CaCl_2, 6H_2O$, 1 % $MgCl_2, 6H_2O$, 1 % et ($MgCl_2, 6H_2O$, 0,5 % + $CaCl_2, 6H_2O$, 0,5 %).

L'effet de la présence de ces trois sels homoïoniques et du mélange de deux chlorures est bien marqué et distinct (*fig.* 2).

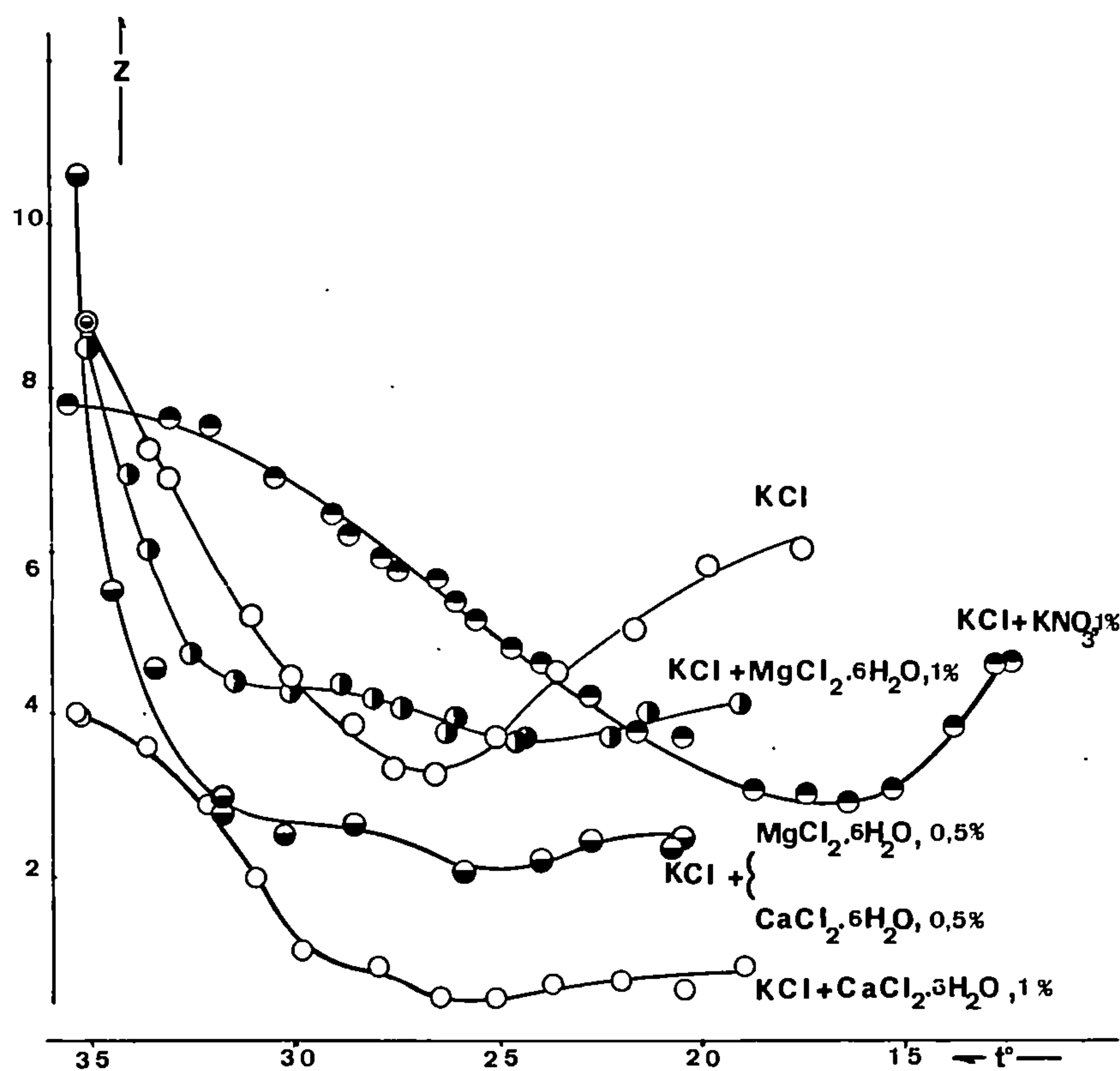


Fig. 2.

La courbe de la solution saturée à 25°C du KCl avec « impureté » KNO_3 à 1 % a la même allure que la courbe correspondant au KCl pur. Le minimum de « dissymétrie » est bien marqué vers 17°C.

La présence du KNO_3 augmente la sursaturation de la solution du KCl jusqu'à 12,5°C. Au-delà des cristallisations spontanées se manifestent. Au contraire, la variation de la « dissymétrie » pour la solution saturée du KCl à 25°C, avec « impureté » $MgCl_2$ à 1 % présente deux discontinuités. La première, un ralentissement vers 31°C et la deuxième un minimum à 25°C, température de la saturation. Les cristallisations spontanées ne se manifestent qu'à partir de 19°C (17°C pour les solutions de KCl pur).

La variation de la « dissymétrie » due au $CaCl_2$ à 1 %, présente encore deux discontinuités, plus rapprochées, à 30 et 26°C. En valeur absolue elles sont situées plus bas.

L'effet stabilisateur de $MgCl_2$ et $CaCl_2$ sur les solutions saturées de KCl sont semblables. Des cristallisations spontanées ne se manifestent de nouveau qu'à partir de 19°C.

La courbe correspondant à la solution KCl ($MgCl_2, 6H_2O$ à 0,5 % + $CaCl_2$, 6 H_2O à 0,5 %) se situe entre les deux courbes KCl, $MgCl_2$, $6H_2O$ à 1 % et KCl, $CaCl_2$, 6 H_2O à 1 %. Elle présente la même allure que ces dernières (*fig.* 2).

Par contre, la présence de deux sels $MgCl_2$ et $CaCl_2$ simultanément dans les solutions saturées de KCl, provoque des cristallisations spontanées au-dessous de 21°C.

Ce travail se poursuit par la mise en jeu d'autres sels, de manière à les différencier par le type et la grosseur de leurs ions.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) D.-R. SVORONOS, *Thèse Doct. ès sciences physiques* (*Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 59).

(2) K. A. STACEY, *Light Scattering in Physical Chemistry*, Butterworth's Sci. Publ., London, 1956.

(3) D.-R. SVORONOS, *Thèse Doct. 3e cycle Chim. min.*, Faculté des Sciences de Paris, novembre 1960.

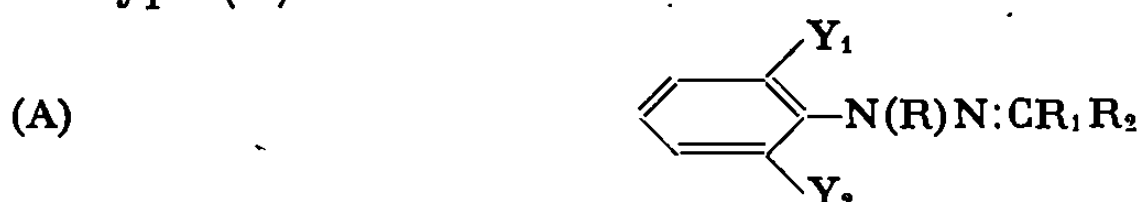
(4) A. VAN HOOK, *Crystallization, Theory and Practice*, Reinhold Publ. Co., New York, 1961, p. 155.

(*Sorbonne, Laboratoire de Chimie minérale,*
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen de quelques N-phényl et N-méthyl-phénylhydrazones.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

Les N-substitutions (méthylation, phénylation) des phénylhydrazones des arylaldéhydes et des arylcétones produisent, entre autres, sur la bande A respectivement un faible effet hypsochrome et une très importante diminution de son intensité.

Au cours de recherches chimiques et physiques sur les arylhydrazones des composés carbonylés [1], j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des N-alkyl- et N-aryl- arylhydrazones du type (A) :

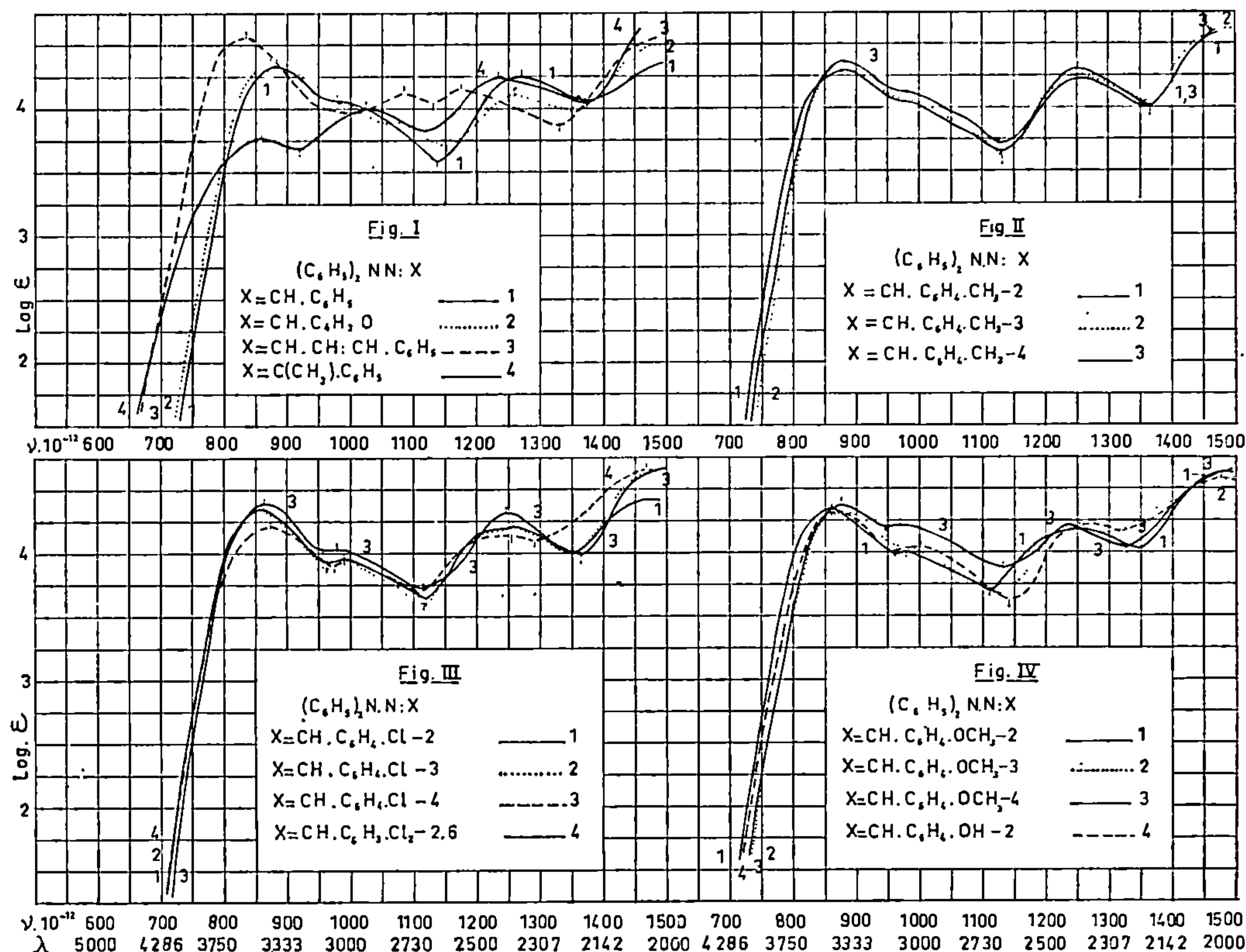
(A) 

(où R, R_1, R_2 = H, alkyle, aryle ou groupements spectralement apparentés; Y_1, Y_2 = R, halogène, NO_2, COOH, NH_2, OH, SH et les dérivés fonctionnels de ces groupements).

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption [6] des *diphénylhydrazones* de : *benzaldéhyde* [7] (124°) [8] et ses dérivés *méthyl*-2- [106°], *méthyl*-3- (91°), *méthyl*-4- (87°), *chloro*-2- (103°), *chloro*-3- (104°), *chloro*-4- (91°), *dichloro*-2.6 (111°; prismes), *méthoxy*-2- (125°; feuillets), *méthoxy*-3- (67°), *méthoxy*-4- [80°; aig. en houppes d'odeur agréable (*c*) ou (*a*)], *hydroxy*-2- [142° (*a*)], *triméthoxy*-2.4.6 [154°, 156°; prismes (*e*)], *nitro*-2- [146°; aig. rouges (*a*)], *nitro*-3- [121°, 110°; resolidification et fusion à 121°; aig. fines jaune citron (*a*)] et *nitro-4-benzaldéhyde* [133°; aig. jaune orangé (*a*)], *cinnamaldéhyde* [136°; aig. jaune citron (*a*)], *furfuraldéhyde*-2 (89°) et de l'*acétophénone* [98°; feuillets], des *N-méthyl-phénylhydrazones* de : *benzaldéhyde* [107°; (*a*)] et ses dérivés *dichloro*-2.6- [76°, 77°; prismes], *méthoxy*-2- [88°, 89°], *triméthoxy*-2.4.6- [134°, 131°; feuillets (*a*)], *nitro*-2- [86°; aig. rouges (*a*)], *nitro*-3- [114°; aig. jaunes (*a*)] et *nitro-4-benzaldéhyde* [138°; cristaux rouges (*a*) et du *cinnamaldéhyde* [115°; aig. jaune citron (*a*)] et de la *méthyl*-2 *phénylhydrazone* du *cinnamaldéhyde* [118°; aig. jaune citron (*a*)].

Les substances étudiées ont été préparées suivant la méthode classique [1] par traitement des composés carbonylés avec les phénylhydrazines N-substituées ainsi que par N-méthylation des phénylhydrazones de quelques arylaldéhydes [2] [benzaldéhyde et ses dérivés méthylés et méthoxylés (*o*, *m*, *p*)].

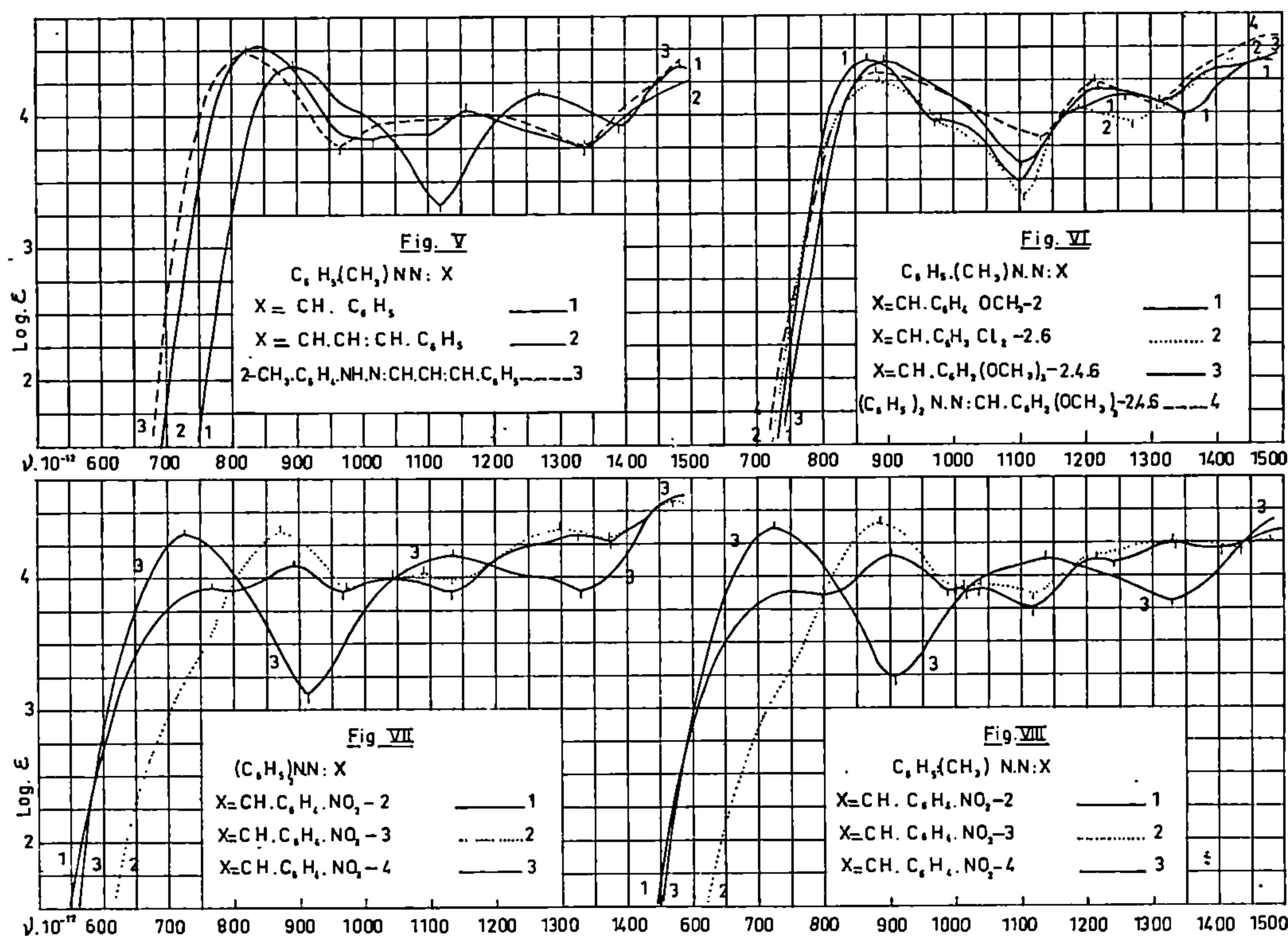
Les principales relations spectrales qualitatives entre les effets ([9]) des N- et ortho-substitutions effectuées sur le phényle des phénylhydrazones sont, dans une certaine mesure, analogues à celles observées pour les effets des mêmes substitutions sur les C_6H_5 et NH des composés aniliniques du type $C_6H_5.NH.X$ [où X = Ar ([3]), Ar.CO ([4]), Ar.N : N ([5]); Ar = aryle



ou groupement spectralement aryloïde]; les (C_6H_5 | NH.X′) (où X′ = X, N : C(R) Ar) sont dans ces conditions qualitativement covariants. Ainsi, par exemple, la N-méthylation, la N-phénylation et la méthylation-2 du phényle des phénylhydrazones des arylaldéhydes et des composés spectralement apparentés se traduisent par un effet hypsochrome faible ou nul ($0 \leq \Delta\nu \leq 30$) et, souvent, par un effet hypochrome faible suivant la nature et la position du substituant (*fig.* I-VIII). Rappelons que les substitutions précédentes dans le cas des phénylhydrazones des composés carbonylés aliphatiques dont le chromophore principal est celui de l'aniline produisent, en général, un effet batho- et hypo-chrome ([1]). Plus précisément on constate que :

1° La N-méthylation des phénylhydrazones des arylaldéhydes se traduit par un effet hypsochrome faible sans changement de leurs principales relations spectrales qualitatives ([10]). Le remplacement du N-méthyle par

le N-phényle dans les N-méthyl-phénylhydrazones produit un effet batho- et hypo-chrome (*fig.* I-VIII). La méthylation-2 du phényle des phénylhydrazones est accompagnée par un faible effet hypsochrome moins important que les effets des N-méthylation et N-phénylation des mêmes composés (*fig.* V) (recherches inédites).



2° Tandis que le passage de la phénylhydrazone du benzaldéhyde à la phénylhydrazone de l'acétophénone ne produit qu'un faible effet hypso- et hypo-chrome, le passage des phénylhydrazones N-substituées du benzaldéhyde à celles de l'acétophénone et des arylcétones (alkyl-phénylcétones, diarylcétones) est accompagné par une très forte diminution de l'intensité de la bande A avec dégagement de la bande B (vers 1000) et, en général, par un déplacement de la bande C (vers 1270) vers le rouge. Ces relations spectrales entre les phénylhydrazones et phénylhydrazones N-substituées des arylaldéhydes et des arylcétones peuvent être rattachées à la *suradditivité* des effets d'anticonjugaison de deux substituants sur les NH et CH. La question de la « subadditivité » des effets d'anticonjugaison qu'on observe pour certaines polynitrophénylhydrazones N-substituées (recherches inédites) sera examinée dans un mémoire ultérieur.

3° Les relations spectrales précédentes concernant les phénylhydrazones et les phénylhydrazones N-phénylée, N-méthylée et méthylée-2 sont

également valables pour toutes les phénylhydrazones N- et 2-substituées étudiées [substituant : éthyle, benzyle, cyclohexyle, méthyl(-2.3.4)-, chloro(-2.3.4)- et méthoxy(-2.3.4)-phényle (recherches inédites)].

Je poursuis ces recherches en vue de vérifier le domaine de validité des relations spectrochimiques précédentes.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1941, p. 427; 1946, p. 438; 1948, p. 979; 1951, p. 965; 1954, p. 1372 et 1381; *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1556 et recherches inédites.

(2) *Comptes rendus*, 209, 1939, p. 995 et recherches inédites.

(3) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 99.

(4) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1956; 1963, p. 862; 1964, p. 924; 1965, p. 848; *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 1456; 262, série C, 1966, p. 369; 267, série C, 1968, p. 152.

(5) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1139 et 1252.

(6) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/1000, N/10 000, N/20 000 et N/30 000.

(7) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne.

(8) Les composés étudiés purifiés par cristallisation dans l'éther + éther de pétrole (ou cyclohexane) ou dans d'autres solvants indiqués [alcool à 95 % (*a*)] se présentent sous forme d'aiguilles incolores, sauf mention explicite du contraire. Leur analyse élémentaire est en accord avec leur formule élémentaire. La bibliographie des composés étudiés sera donnée dans un Mémoire ultérieur.

(9) L'effet spectral étudié dans cette Note est limité à celui sur la bande principale « benzénique » A, sauf mention explicite du contraire.

(10) Excepté, évidemment, le cas des modifications *dissemblables* des chromophores principaux.

(*Laboratoire de Chimie organique de la Faculté des Sciences, 1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Déshydrogénation de composés hydroaromatiques par des radicaux thiyls.* Note (*) de MM. **H. Yamin Hamou** et **Robert Palland**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de la déshydrogénation de composés hydroaromatiques : phénylcyclohexane, tétraline, dihydroanthracène, tétrahydroquinoléine, tétrahydrocarbazole, tétrahydroacénaphtène par les esters méthyliques, éthyliques, propyliques et butyliques de l'acide dithioglycollique et le disulfure de diterbutyle. L'addition de peroxyde de diterbutyle au milieu réactionnel améliore le rendement en produits déshydrogénés.

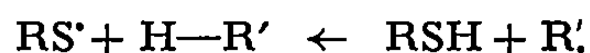
Dans une Note précédente [1], nous avons étudié la déshydrogénation de certains sesquiterpènes azulénogènes à l'aide d'esters dithioglycolliques èn présence ou non de peroxyde de diterbutyle.

Il nous a paru intéressant de poursuivre cette étude et de la généraliser. Les composés hydroaromatiques étant de bons donneurs d'hydrogène nous avons avons soumis à l'action déshydrogénante des radicaux thiyls obtenus par voie thermique à partir d'esters dithioglycolliques et du disulfure de diterbutyle. Nous avons appliqué le même mode opératoire que précédemment : chauffage à 250° sous atmosphère d'azote aux carbures suivants :

Phénylcyclohexane, tétraline, tétrahydroacénaphtène, dihydroanthracène, tétrahydrocarbazole, tétrahydroquinoléine.

Nakasaki [2] et Sharpe [3] ont procédé à la déshydrogénation de certains de ces composés par le disulfure de biphényle.

L'énergie de dissociation des mercaptans alkyliques R—S—H est de 86 kcal [4]. L'énergie de dissociation C—H du radical phényl éthyl substitué est la même que celle du toluène, c'est-à-dire 77,5 kcal. Nous aurons donc pour cette réaction de substitution un ΔH égal à 8,5 kcal. Malgré les erreurs expérimentales ayant pu être faites sur les énergies de dissociation ($\pm$ 2 kcal), nous admettons que la réaction est du type



$$RS^{\cdot} + H—R' \leftarrow RSH + R'^{\cdot}$$

sauf dans le cas où les facteurs de polarité et de stéréochimie sont défavorables.

L'énergie de dissociation de S—H étant inférieures de 10 kcal environ à celle de C—H. il s'ensuit une attraction de l'atome d'hydrogène par le radical thiyl si le radical $R'^{\cdot}$ est stabilisé par résonance.

D'autre part, des travaux effectués antérieurement dans notre laboratoire ont permis de constater d'une façon générale que les donneurs d'hydrogène sont susceptibles de se disproportionner.

Rendements en pour-cent des produits déshydrogénés.

	Di-ter-butyl ⟩C—S—S—C⟨	Diméthyl-dithio-glycollique.	Diéthyl-dithio-glycollique.	Dipropyl-dithio-glycollique.	Dibutyl-dithio-glycollique.
		Sans peroxyde.			
Phénylcyclohexane → biphényle	60	63	58	30	30
Tétraline → naphtalène	55	50	40	30	28
Dihydroanthracène → anthracène	52	52	50	40	35
Tétrahydroquinoléine → quinoléine	28	30	25	25	20
Tétrahydrocarbazole → carbazole	52	48	41	30	32
Tétrahydroacénaphtène → acénaphtène	50	47	41	35	32
		Avec peroxyde.			
Tétraline	60	50	43	40	34
Dihydroanthracène	70	72	60	60	40
Tétrahydroquinoléine	36	41	41	30	30
Tétrahydrocarbazole	50	60	40	40	34

	É (litt.) (°C/mm Hg).	É (trouvé) (°C/mmHg).
Disulfure de diterbutyle	185-190	$75/_{12}$
Mercaptan de tertiobutyle	63	63
Diméthyl-dithioglycollate	–	$155/_{13}$
Méthyl-thioglycollate	–	$40/_{12}$
Diéthyl-dithioglycollate	$164/_{14}$	$162/_{13}$
Éthyl-thioglycollate	–	$68/_{12}$
Dipropyl-dithioglycollate	$104\text{-}106/_{0,1}$	$132/_{1,5}$
Propylthioglycollate	–	$48/_{10}$
Dibutyldithioglycollate	$121,5\text{-}122,5/_{0,1}$	$150/_{1,5}$
Butyl-thioglycollate	–	$63\text{-}66/_{2}$

Ce n'est pas le cas de la décaline, ce qui expliquerait les résultats négatifs lors des essais de déshydrogénation.

D'autre part, nous avons observé que le taux de dissociation des esters dithioglycolliques décroît de l'ester méthylique à l'ester butylique.

Nous avons repris certaines des expériences précédentes en présence de peroxyde de diterbutyle à l'aide du mode opératoire précédemment décrit ([1]).

Des résultats, il ressort que les rendements sont en général augmentés.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Price et Twiss ([1]) ont préparé les esters *m* méthylique et éthylique de l'acide dithioglycollique par action du bromacétate de méthyle et d'éthyle sur le thiosulfate de sodium dans une cuve à électrolyse. Le rendement était de 60 %. L'année suivante, ces mêmes auteurs obtinrent ces esters avec un rendement plus important en oxydant les sels de Bunte par l'iode.

Quant à nous, il nous a paru intéressant de généraliser à ces composés, la méthode d'obtention par estérification directe décrite précédemment.

L'acide dithioglycollique a été obtenu par oxydation de l'acide thioglycollique à l'aide de l'eau oxygénée.

Le biphényle a été recristallisé dans l'acide acétique : F 70°C.

Le naphtalène a été purifié par dissolution à chaud dans l'éthanol et précipitation par addition de 20 % d'eau. F 80°C.

L'anthracène a été purifié par dissolution à chaud dans le toluène. F 216°C.

La quinoléine a été distillée sous pression réduite : $É_{15}$ 112°C.

L'acénaphtène et le carbazole ont été recristallisés dans l'éthanol. Points de fusion respectifs : 96 et 247°C.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) H. Yamin et R. Pallaud, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1881.
(2) Nakasaki, *J. Chem. Soc. Japan*, Pure chem. sect., 74, 1953, p. 403 et 518.
(3) Ritter et Sharpe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2351.
(4) J. L. Franklin et H. E. Lumpkin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 1023.
(5) Price et Twiss, *J. Chem. Soc.*, 1908, p. 1645-1653.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
École Nationale Supérieure de Chimie
de Paris,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Chimie des dérivés α, β-éthyléniques. Obtention d'aminoaldéhydes par réduction catalytique des aminonitriles correspondants en présence de semi-carbazide.* Note (*) de Mmes **Andrée Gaiffe** et **Annick Padovani**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs étudient l'obtention d'aminoaldéhydes à partir des aminonitriles correspondants. La réduction s'effectue par l'hydrogène à température et pression ordinaires, en présence de semicarbazide, le catalyseur choisi étant le nickel de Raney.

H. Plieninger [1] a mis au point une méthode permettant l'obtention des aldéhydes par hydrogénation des nitriles en présence de semicarbazide et de nickel de Raney. Il se forme la semicarbazone de l'aldéhyde ayant même chaîne carbonée que le nitrile de départ.

Nous avons utilisé cette méthode, appliquée par Colonge et coll. à des nitriles hydroxylés [[2], [3], [4]] et par l'un de nous à des cyanoéthers [5]. Les semicarbazones sont solubles et n'ont pu être isolées.

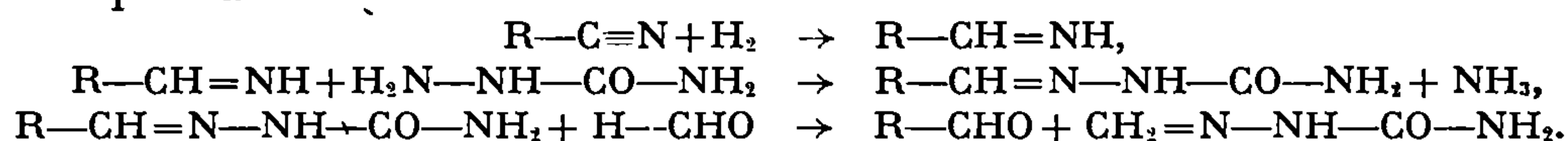
Les aminonitriles nécessaires à ce travail ont été préparés à partir de l'α, β-dibromopropionitrile [obtenu par bromuration de l'acrylonitrile [6]] sur lequel on fait réagir des diamines [7]. Les temps de contact dépendent de l'amine utilisée (tableau I).

Tableau I.

Amines.	Temps de contact.
Diméthylamine	8 jours
Diéthylamine	2 »
Dipropylamine	2 »
Dibutylamine	1 jour
Dicyclohexylamine	1 »
Morpholine	12 à 15 h
Pipéridine	12 à 15 h

Les différents aminonitriles obtenus sont énumérés dans le tableau II ainsi que leurs constantes physiques. Trois d'entre eux, à notre connaissance, n'ont pas encore été préparés.

Ces aminonitriles ont ensuite été réduits afin d'obtenir les aminoaldéhydes correspondants :



$$R{-}C{\equiv}N + H_2 \rightarrow R{-}CH{=}NH,$$
$$R{-}CH{=}NH + H_2N{-}NH{-}CO{-}NH_2 \rightarrow R{-}CH{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2 + NH_3,$$
$$R{-}CH{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2 + H{-}CHO \rightarrow R{-}CHO + CH_2{=}N{-}NH{-}CO{-}NH_2.$$

Mode opératoire. — Dans une fiole à hydrogéner de 1 l, on introduit successivement 0,3 mole de chlorhydrate de semicarbazide et 0,4 mole d'acétate de sodium dissous dans 200 ml d'eau. Puis on ajoute 0,1 mole d'aminonitrile, de l'éthanol jusqu'à homogénéisation et environ 10 g de nickel de Raney. L'hydrogénation, faite à la température ordinaire et à la

TABLEAU II.

Amines.	Nitriles.	Rdt (%).	É (litt.) (°C).	É (tr.) (°C).	F (litt.) (°C).	F (tr.) (°C).	F (chlorhydrates) (°C).
Diméthylamine.	α, β-bis-(diméthylamino)-propionitrile	23,93	$É_9$ 86-87	$É_{23}$ 84	–	–	–
Diéthylamine...	(diéthylamino)-propionitrile	27,18	$É_{20}$ 114	$É_{16}$ 87	–	–	–
Dipropylamine .	(dipropylamino)-propionitrile	25,71	–	$É_{11}$ 87	–	–	–
Dibutylamine ..	(dibutylamino)-propionitrile	20,78	–	$É_{16}$ 118	–	–	135
Dicyclohexyl-amine.......	(dicyclohexylamino)-propionitrile	16,20	–	$É_1$ 76	–	–	195
Morpholine.....	(morpholino)-propionitrile	26,80	–	–	168	173 (*)	148
Pipéridine......	(pipéridino)-propionitrile	22,96	–	–	80-81	82 (**)	167

(*) Recristallisé dans l'éthanol à 95°.
(**) Recristallisé dans l'alcool isopropylique.
Les rendements en nitriles sont très améliorés si l'on utilise des produits extra-purs (7).

pression atmosphérique, est poursuivie jusqu'à cessation d'absorption notable d'hydrogène. Après avoir éliminé le catalyseur, par filtration, on obtient une solution limpide de coloration bleue. On concentre cette solution en chassant l'alcool sous pression réduite. On ajoute alors 100 ml d'une solution commerciale de formol, soit environ 1,1 mole de formaldéhyde. Le mélange réactionnel est alors agité pendant 1 h : on obtient une solution limpide de coloration verte. On laisse reposer et on extrait à l'éther. L'extrait éthéré est lavé par une solution de bicarbonate de sodium et séché sur sulfate de calcium anhydre. On chasse le solvant, puis distille sous pression réduite et sous atmosphère d'azote l'aminoaldéhyde obtenu.

TABLEAU III.

Aminoaldéhydes.	É (°C).	Rdt (%).	F des 2.4-dinitrophénylhydrazones (°C).
α, β-bis-(diméthylamino)-propionaldéhyde......	$É_{28}$ 30	10,4	–
α, β-bis-(diéthylamino)-propionaldéhyde.......	$É_{26}$ 27	12	–
α, β-bis-(dipropylamino)-propionaldéhyde......	$É_{20}$ 24	14,50	–
α, β-bis-(dibutylamino)-propionaldéhyde.......	$É_{26}$ 102	21,40	117
α, β-bis-(dicyclohexylamino)-propionaldéhyde...	$É_{31}$ 33	41,30	173
α, β-(dimorpholino)-propionaldéhyde..........	$É_{15}$ 26	35	103
α, β-(dipipéridino)-propionaldéhyde...........	$É_{18}$ 27	43,50	138

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III. Ces aldéhydes qui présentent un taux notable d'énolisation ont été caractérisés par leur

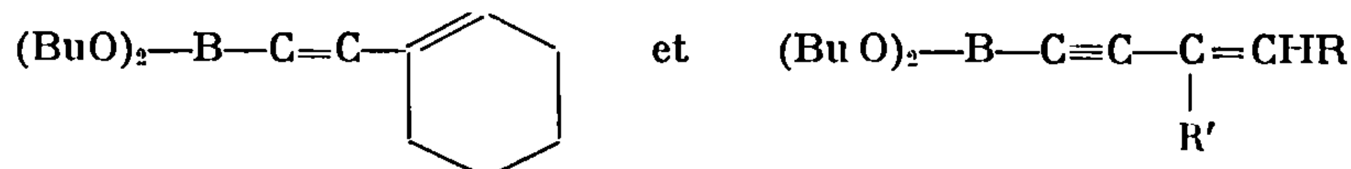
spectre infrarouge. Cette énolisation est presque totale pour les trois premiers termes ce qui expliquerait l'impossibilité de faire les 2.4-dinitrophénylhydrazones. Par contre, le test du miroir d'argent a été positif dans tous les cas.

(*) Séance du 30 juin 1969.
(1) H. PLIENINGER, Ger. n° 957.029, 31 janvier 1957.
(2) COLONGE, DESCOTES et PUTHET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2126.
(3) COLONGE, CONSTANTINI et DUCLOUY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2007.
(4) COLONGE et GUIGNES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3886.
(5) A. GAIFFE et C. LAUNAY, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1379.
(6) C. MOUREU et R. L. BROWN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 27, 1920, p. 226.
(7) L. PETIT et P. TOURATIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 3, 1968, p. 1136-1141.

(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris,* 5e.)

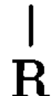
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de boronates comportant l'enchaînement ényne conjugué.* Note (*) de MM. **Gilbert Peiffer**, **André Guillemonat** et **Marcel Faure**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux séries de boronates contenant l'enchaînement ényne conjugué ont été préparés :



(avec R = H ou CH_3, R' = CH_3 ou C_2H_5). Les isomères *cis* et *trans* de la deuxième série ont été obtenus. Les rendements varient entre 30 et 50 %.

L'étude des boronates a été particulièrement développée ces dernières années, et porte essentiellement sur la préparation des boronates vinyliques [(1), (2)], acétyléniques [(3), (4), (5)] et alléniques (6), mais on ne trouve que peu de renseignements sur celle des boronates présentant l'enchaînement ényne conjugué : —C≡C—C(R)=CHR' [(6), (7)].



Au cours de nos travaux, nous avons préparé certains de ces composés par action des organomagnésiens ényniques sur le triméthylborate, suivi d'une hydrolyse acide et d'une estérification au butanol.

Nous avons opposé au borate de méthyle à — 60°C, les organomagnésiens du bromo-1 éthyl-3 butène-3 yne-1, des isomères *cis* et *trans* du bromo-1 méthyl-3 pentène-3 yne-1 et du bromo-1 éthynyl-1 cyclohexène.

TABLEAU I.

Boronates.	É (°C/mm Hg).	n_d^t.	d_4^t.	Rdt %.
$(BuO)_2$—B—C≡C—C(C_2H_5)=CH_2	$71/_{0,15}$	$1,4163/_{23,5}$	$0,855/_{23,5}$	47
$(BuO)_2$—B—C≡C—C(CH_3)=CH—CH_3	$67/_{0,1}$	$1,4390/_{22,5}$	$0,858/_{22,5}$	31
$(BuO)_2$—B—C≡C—C(CH_3)=CH(CH_3)	$86/_{0,1}$	$1,4550/_{23}$	$0,868/_{23}$	35
$(BuO)_2$—B—C≡C—(cyclohexényl-1)	$125/_{0,05}$	$1,4780/_{21,5}$	$0,909/_{21,5}$	40

Ces bromures ont été préparés selon la méthode de Colonge (8), ils sont peu stables, même conservés sous azote. Leurs caractéristiques physiques ont été décrites dans une précédente Note (9). Les organomagnésiens correspondants ont été obtenus selon la technique décrite par Normant (10).

TABLEAU II.

Boronates	Glissements chimiques × 10⁶. δH. Ha.	Hb.	Hc.	Hd.	He.	Hf.	δ¹¹B.
$(CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—O)_2$>B—C≡C—C(=$CH_2$ (a))—CH_2 (b)—CH_3 (e); butyl: (e) (d) (d) (c)	5,23	1,40	3,67	1,40	0,89	–	—18,6
$(CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—O)_2$>B—C≡C—C($CH_3$ (b))=CH (a)—CH_3; butyl: (e) (d) (d) (c)	5,70	1,80	3,85	1,45	0,89	–	—20,1
$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—O$ / $CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—O$>B—C≡C—C(CH_3)=CH (a)—CH_3 (b); butyl: (e) (d) (d) (c)	5,92	1,74	3,84	1,46	0,89	–	–
$(CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—O)_2$>B—C≡C—cyclohexényle [(a), (b), (b), (f), (f), (f)]; butyl: (e) (d) (d) (c)	6,04	2,09	3,80	1,42	0,89	1,58	—21,7

Les caractéristiques physiques des boronates obtenus figurent dans le tableau I. Leur structure est confirmée par les spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire ^1H et ^{11}B (tableau II).

Les déplacements chimiques des protons sont comptés positivement à partir du signal du tétraméthylsilane, puis comme référence interne. Pour ce qui est du bore, les déplacements chimiques sont comptés à partir de l'éthérate de trifluorure de bore utilisé comme référence interne.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — A 0,25 mole de borate de méthyle fraîchement distillé, dilué dans 300 cm^3 d'éther anhydre et refroidi vers — 60°C, on ajoute lentement sous agitation 0,25 mole de l'organomagnésien en solution dans du tétrahydrofuranne au sein duquel il a été préparé. La réaction est conduite sous atmosphère d'azote. On fait passer ensuite un courant d'acide chlorhydrique gazeux et on ajoute 250 cm^3 d'une solution saturée de chlorure de sodium. On laisse la température remonter lentement jusqu'à 0°C. La phase organique est extraite au butanol. Après les traitements habituels, on obtient par distillation fractionnée les boronates ényniques.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) H. NORMANT et I. BRAUN, *Izvest. Akad. Nauk*, S. S. S. R., 1959, p. 1397.
(2) D. S. MATTESON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4228.
(3) D. S. MATTESON et K. PEACOCK, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 369.
(4) K. PEACOCK et D. S. MATTESON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 5759.
(5) J. SOULIE et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3846.
(6) E. FAVRE et M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3724.
(7) L. G. SHARANINA, V. S. ZAVGORODNI et A. A. PETROV, *Zh. Obshch. khim.*, 36, 1966, p. 1275.
(8) J. COLONGE et L. CUMET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 841.
(9) G. PEIFFER, A. GUILLEMONAT, J. C. TRAYNARD et M. FAURE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 358.
(10) H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1957, p. 1447.

*(École de Chimie
et Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse,
13-Marseille-Saint-Jérôme, 13e,
Bouches-du-Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude par R. M. N. de la transformation réciproque de sels d'immoniums et d'esters de gem-aminoalcools obtenus par action des acides acétiques et trifluoracétique sur les énamines.* Note (*) de Mme **Liliane Alais**, MM. **Pierre Angibeaud** et **Robert Michelot**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'action de l'acide trifluoracétique et de l'acide acétique dans le chloroforme sur les énamines 1, 2, 3, 4 et 5 conduit, respectivement, aux sels d'immoniums et aux esters de gem-aminoalcools correspondants.

Les sels d'immoniums, en présence de tampon $CH_3CO_2^\ominus/CH_3CO_2H$ se transforment en esters acétiques de gem-aminoalcools et inversement, ces derniers, sous l'action de l'acide trifluoracétique, conduisent aux sels d'immoniums.

Au cours de l'étude du mécanisme de la réaction de Polonovski [1] (réaction des oxydes d'amines de structures variées sur divers agents acylants) nous avons supposé qu'il existait un équilibre entre des sels d'immoniums (B) et (C) et les esters d'aminoalcools correspondants (B') et (C') [[2], [3]] (schéma *a*).

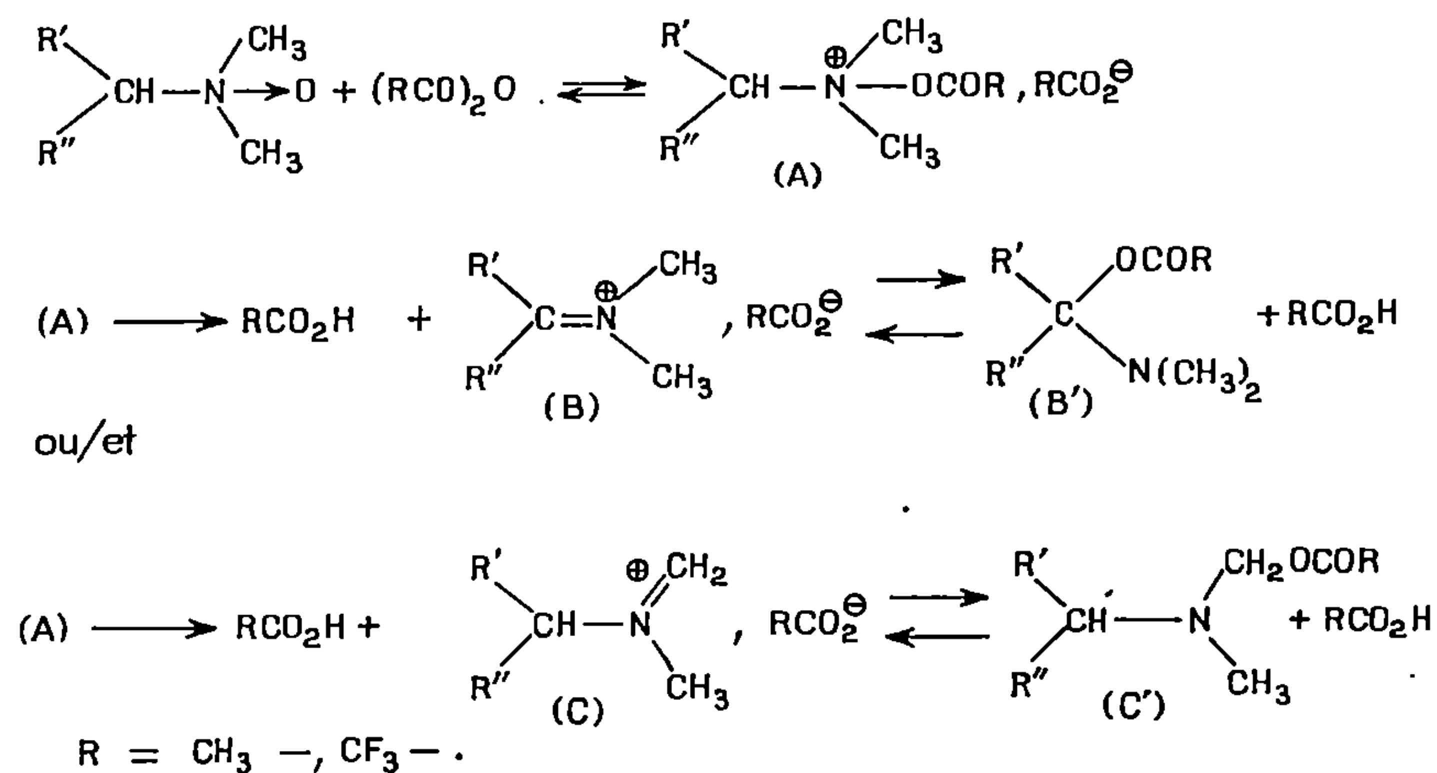
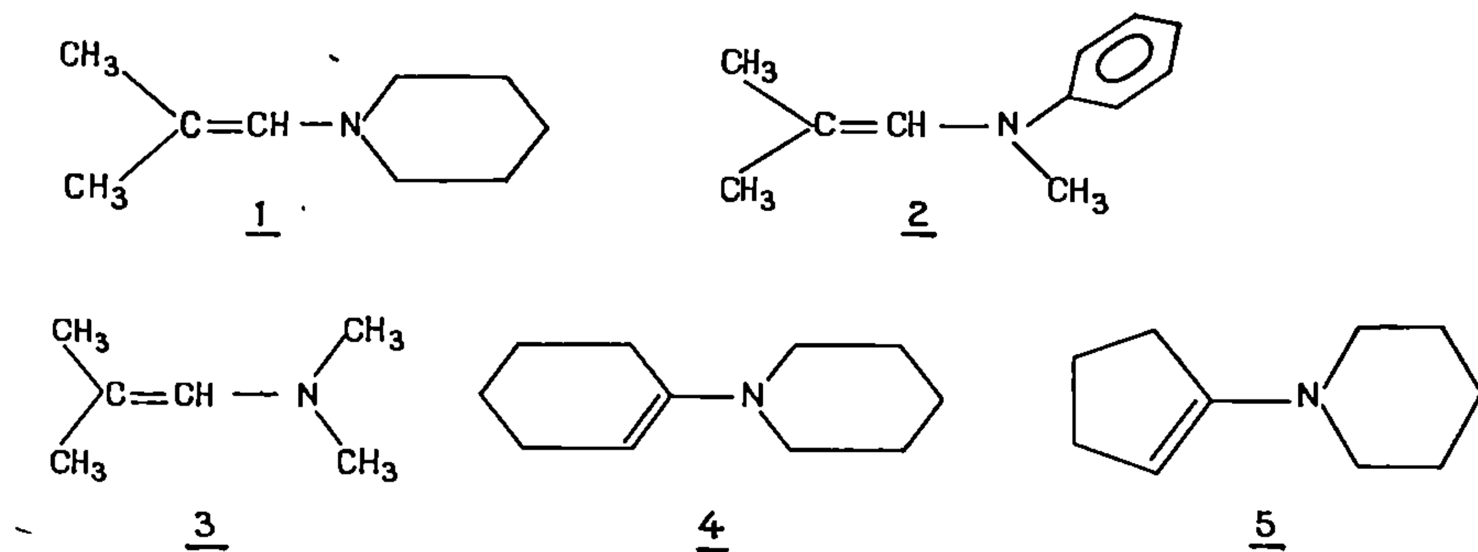


Schéma *a*.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons effectué trois séries d'expériences :

1° Une série d'énamines de structure 1, 2, 3, 4 et 5, en solution dans le



chloroforme a été traitée soit par l'acide trifluoracétique, soit par l'acide acétique. L'acide trifluoracétique devait conduire à un sel d'immonium et l'acide acétique à un ester d'aminoalcool.

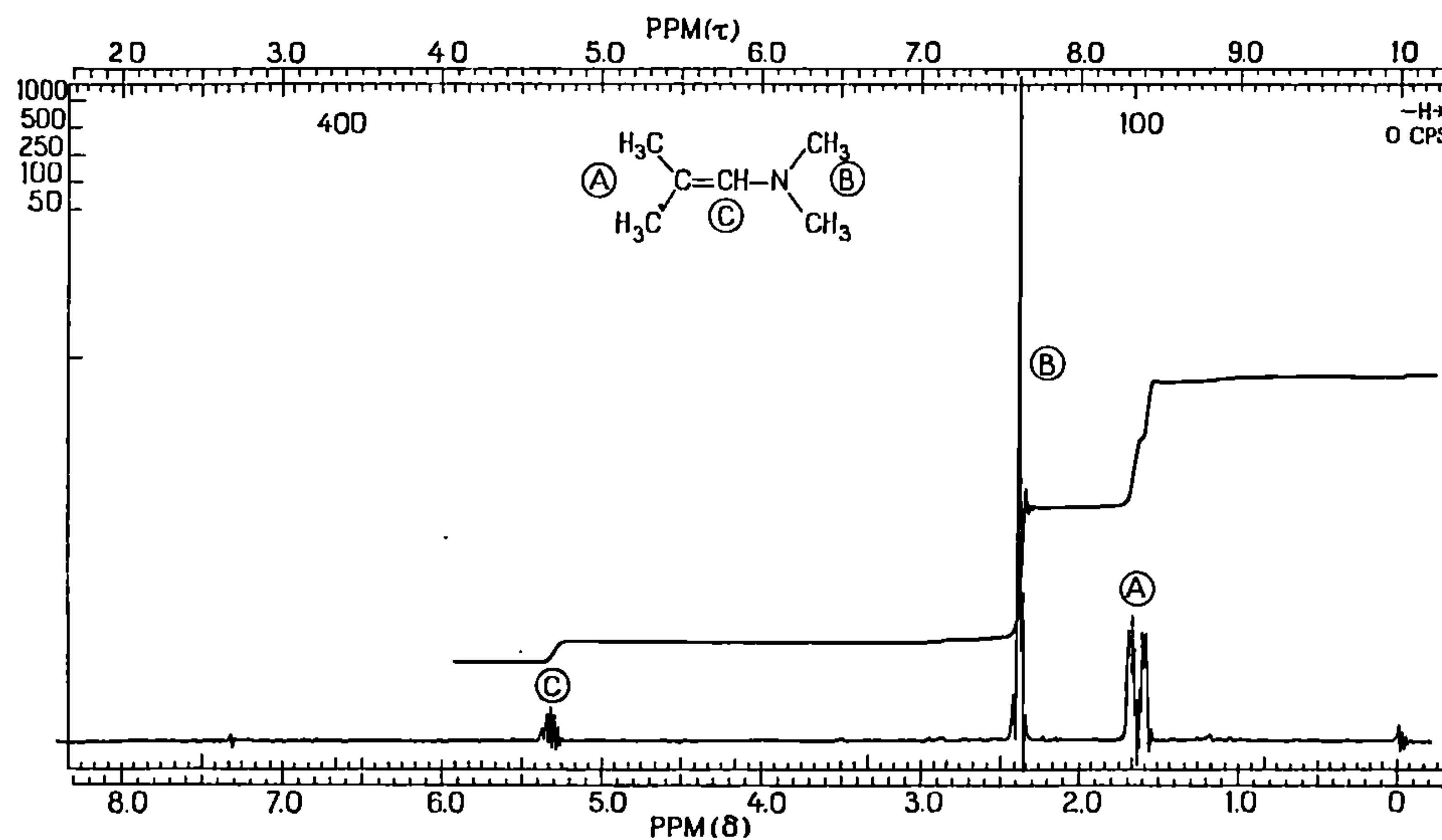


Fig. *b*.

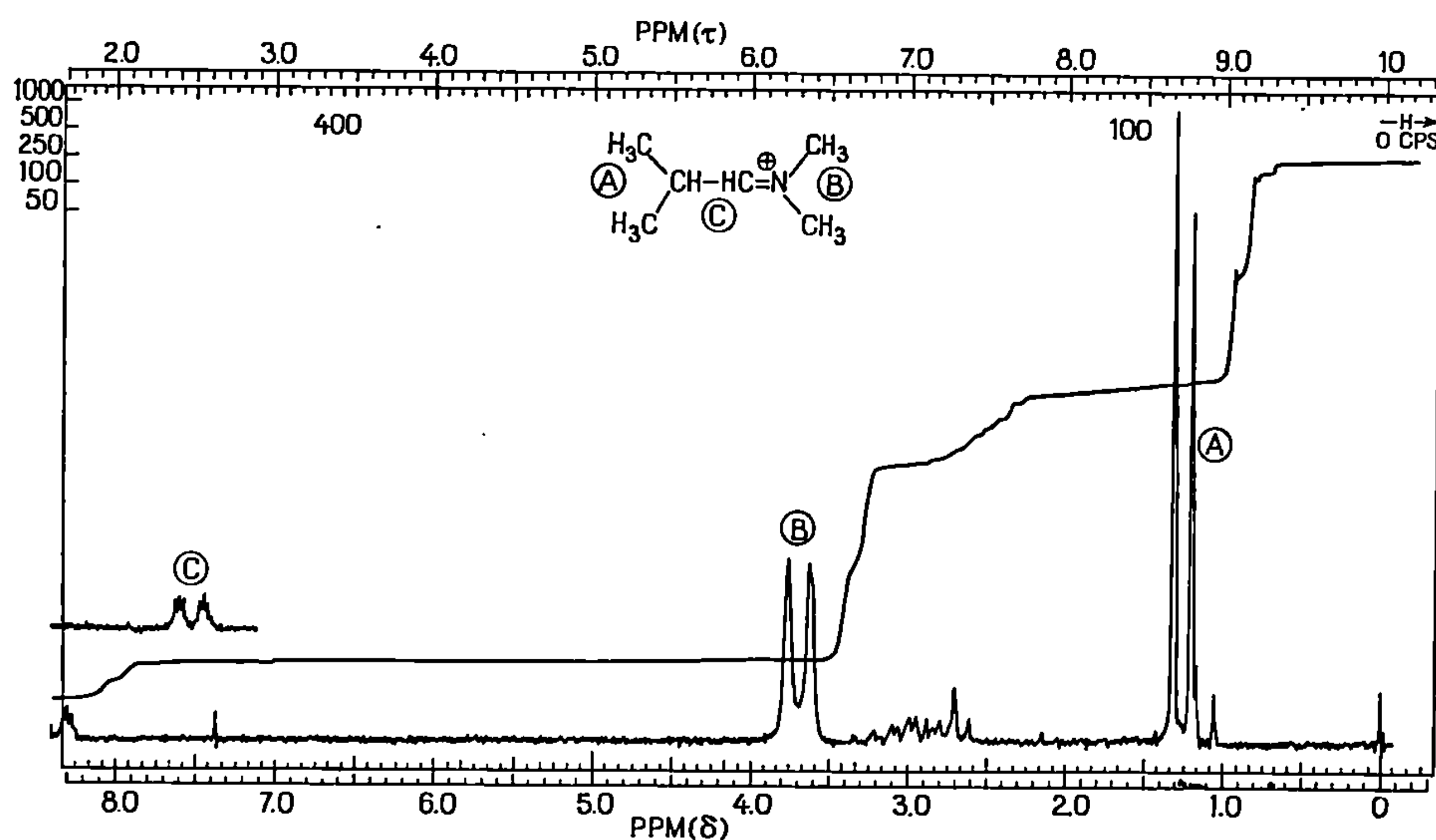


Fig. *c*.

2° Les sels d'immoniums, obtenus par action d'acide chlorhydrique sur les mêmes énamines ont été mis en présence d'un tampon acide acétique/acétate dans le chloroforme, car, sous l'action de ce tampon qui se forme au cours de la réaction de Polonovski, les sels d'immoniums devaient conduire aux esters acétiques (B').

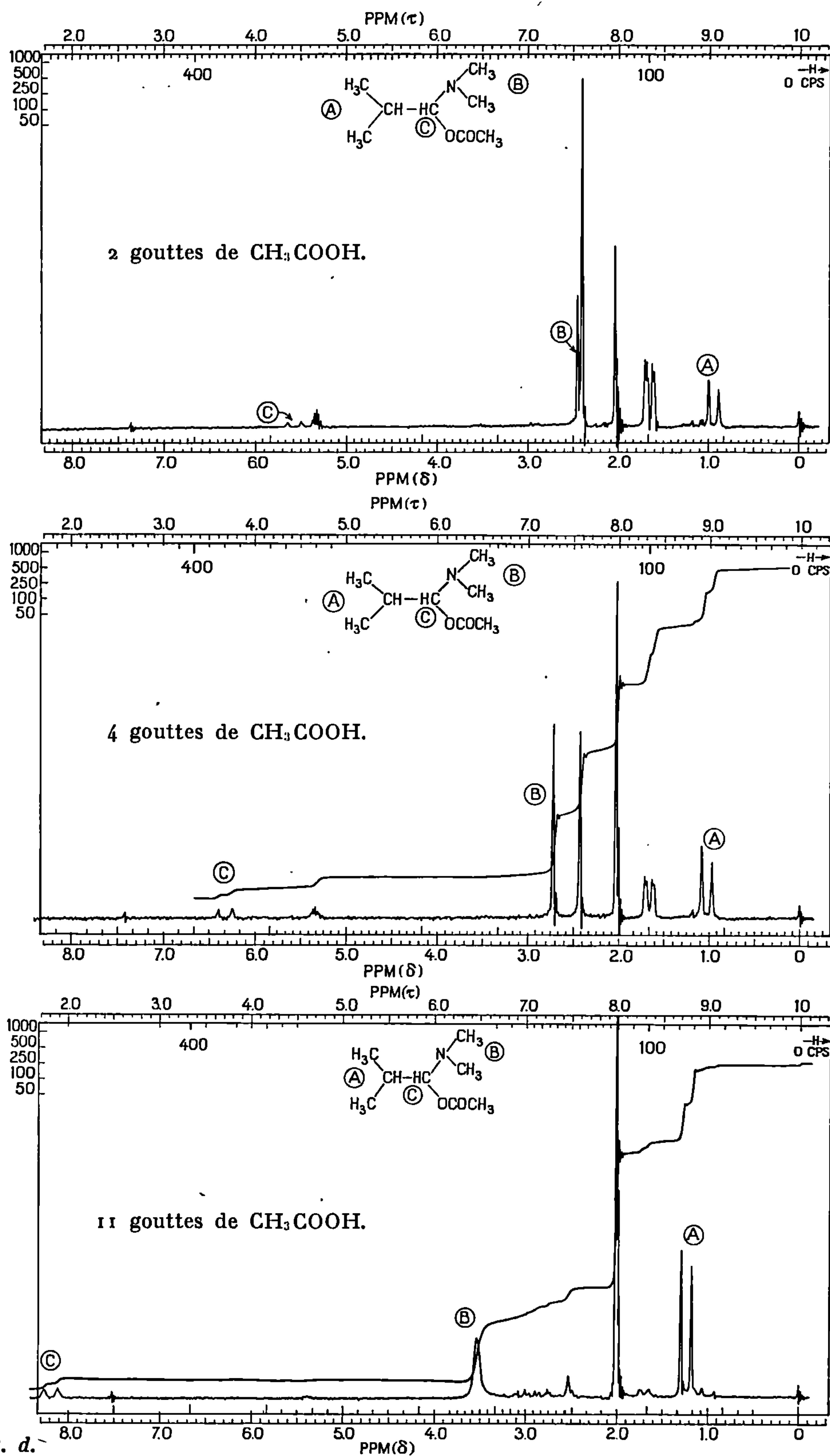
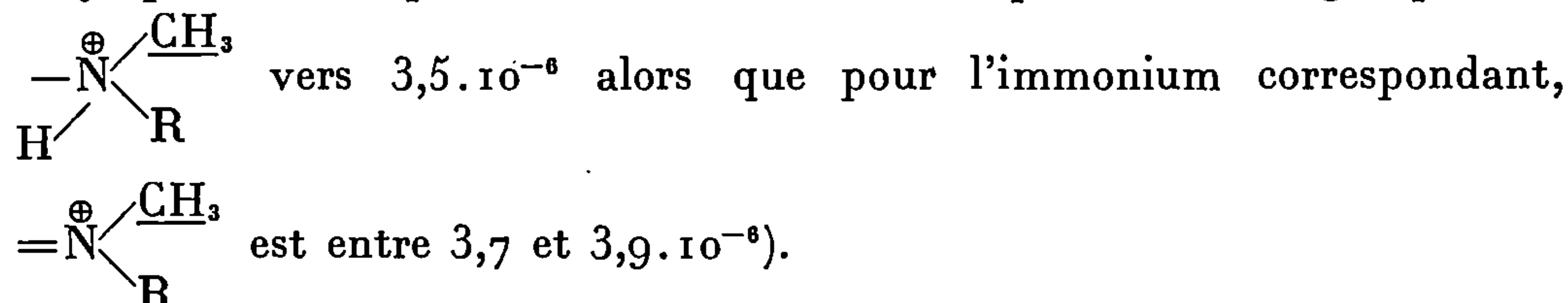

PPM (τ)
PPM (δ)
400
100
0 CPS
1000
500
250
100
50
2 gouttes de CH_3COOH.
4 gouttes de CH_3COOH.
11 gouttes de CH_3COOH.

Fig. d.

3° Les esters acétiques de gem-aminoalcools correspondant aux sels d'immoniums précités ont été traités par l'acide trifluoracétique dans le chloroforme afin de vérifier qu'ils se transforment en sels d'immoniums.

Résultats. — En solution dans $CDCl_3$, les trifluoracétates d'immoniums et les chlorures d'immoniums correspondants, que nous avions préparés et isolés d'autre part, présentent en R. M. N. des signaux identiques.

Au contraire, l'acide acétique versé peu à peu dans des solutions des énamines 1, 2, 3 et 4 dans $CDCl_3$ ne forme pas d'acétate d'immonium : les signaux de l'énamine disparaissent et sont remplacés par d'autres signaux qui ne peuvent être attribués qu'à des esters d'aminoalcools (déplacement graduel vers les champs faibles du proton initialement vinylique dû à la protonation de l'azote et déplacement du groupement



vers $3,5.10^{-6}$ alors que pour l'immonium correspondant, est entre 3,7 et $3,9.10^{-6}$).

Dans le cas de l'énamine 5, il se forme un mélange d'acétate d'immonium et d'ester acétique d'aminoalcool comparable à celui que nous avons observé quand l'anhydride acétique réagit sur le N-oxyde de N,N-diméthyl-cyclopentylamine.

Enfin, nous avons constaté qu'un chlorure ou qu'un trifluoracétate d'immonium réagit avec un mélange d'acide acétique et d'acétate de potassium en formant l'ester acétique d'aminoalcool et qu'inversement, un ester acétique d'aminoalcool mis en présence d'acide trifluoracétique forme un sel d'immonium.

A titre d'exemple, nous publions les spectres R. M. N. relatifs à l'étude effectuée sur l'énamine 3 (*fig. b, c,* et *d*).

Ainsi, nous avons montré la convertibilité mutuelle des esters acétiques d'aminoalcools et des sels d'immoniums correspondants et en outre, que suivant la force de l'acide qu'on leur oppose, les énamines sont en équilibres soit avec les sels d'immoniums, soit avec les esters de gem-aminoalcools.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) M. Polonovski et M. Polonovski, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 41, 1927, p. 1190.
(2) A. Cavé et R. Michelot, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 669.
(3) R. Michelot, Mémoire à paraître dans le *Bulletin de la Société chimique de France.*

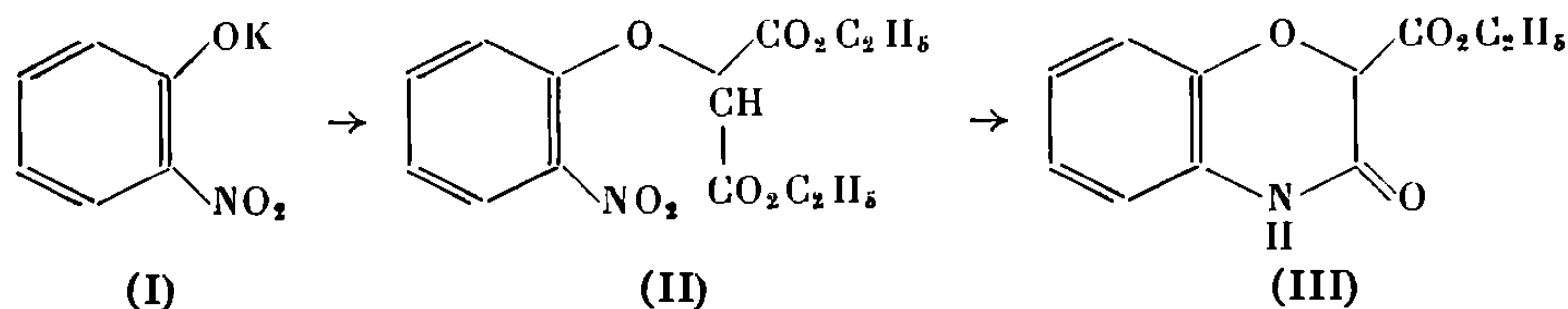
(*C. N. R. S.,*
Institut de Chimie des Substances naturelles,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Amides d'acides oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 carboxylique-3*. Note (*) de MM. Henri Técher, Marcel Pesson et Michel Dursin, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Description d'une méthode de préparation des carbéthoxy-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4. L'aminolyse de ces esters, aisée avec l'ammoniac et les amines primaires, présente quelques difficultés avec certaines amines secondaires. Les amides tertiaires obtenus sont facilement alkylés en 4. La structure des produits formés est prouvée par cyclisation, selon Dieckmann, d'amides tertiaires d'acides N-alkyl N-éthoxycarbonyl *o*-aminophénoxyacétiques.

Au cours de recherches sur les propriétés pharmacologiques de dérivés de la benzoxazine-1.4, nous avons préparé une série d'amides dérivant d'acides oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 carboxylique-2. Certains de ces amides ont pu être obtenus par aminolyse des esters correspondants dont aucun terme ne semble être connu.

La carbéthoxy-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (III) a été préparée par hydrogénation de l'*o*-nitrophénoxymalonate d'éthyle (II), l'*o*-aminophénoxymalonate intermédiaire se cyclise spontanément :



La difficulté principale de cette synthèse est l'accès à l'ester (II). En effet, les aryloxymalonates d'éthyle peuvent être obtenus par action d'un phénolate alcalin (I) sur un ester halogénomalonique. Le rendement dépend à la fois de la nature de l'halogène et du solvant réactionnel.

Avec le chloromalonate d'éthyle dans le toluène ([1]) ou l'alcool [([2]), ([3]), ([4])] à reflux, les rendements sont compris entre 50 et 60 % ; dans l'acétone ([5]), ils sont améliorés (70 à 92 %) mais la méthode reste tributaire du chloroester difficilement purifiable ([6]). Le bromomalonate d'éthyle pur, d'un accès plus facile, donne lieu à une réaction de dismutation aboutissant à d'égales quantités de diaryloxymalonates et d'aryloxymalonates d'éthyle [([3]), ([7])].

Ces difficultés sont encore accrues lors de la condensation des *o*-nitrophénolates (I) et du bromomalonate d'éthyle : le phénomène de dismutation prépondérant et la purification délicate du produit n'ont permis d'obtenir l'ester (II) qu'avec de très faibles rendements ([7]).

Une étude systématique nous a montré que, dans les solvants aprotiques polaires (D. M. F., D. M. S. O., H. M. P. T.), cette condensation a lieu

dès la température ambiante, avec le réactif bromé. La réaction s'oriente alors vers la formation pratiquement exclusive de monoaryloxymalonate : 180 g de bromomalonate d'éthyle sont ajoutés, sous agitation, entre 5 et 10°, à une suspension de 132 g d'o-nitrophénolate de potassium dans 300 cm³ de D. M. F. Après 2 h à 10°, puis 15 h à température ambiante, le mélange est versé dans 900 cm³ d'eau, extrait à l'éther. Les phases organiques sont lavées avec Na_2CO_3 à 10 %, puis à l'eau et séchées. Le solvant évaporé abandonne 223 g d'une huile jaunâtre se décomposant à la distillation et dont la saponification (KOH hydroalcoolique) conduit à l'acide *o*-nitrophénoxymalonique, F 130° ([7]) (Rdt 86 %).

L'ester ci-dessus (223 g), dissous dans 500 cm³ d'éthanol donne, par hydrogénation (nickel Raney, 80 bars et 60°) 115 g de carbéthoxy-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (III), F 148° ($C_{11}H_{11}NO_4$, calculé %, C 59,72; H 5,01; N 6,33; trouvé %, C 59,83; H 5,18; N 6,42). Spectre infrarouge (KBr) : $\nu(C{=}O)$, 1750 et 1695 cm^{-1}. La saponification de (III) fournit l'acide correspondant, F 230° (déc.) ($C_9H_7NO_4$, calculé %, C 55,96; H 3,65; N 7,25; trouvé %, C 55,81; H 3,55; N 7,24). Spectre infrarouge (KBr) : $\nu(C{=}O)$, 1742 et 1666 cm^{-1}. Cet acide est identifié par son produit de décarboxylation thermique : l'oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4, F 172° ([8]).

La réduction des composés (II) peut encore être effectuée, à pression atmosphérique et à température ambiantes dans l'acide acétique, en présence de charbon palladié à 5 %. Lorsque le noyau aromatique est porteur d'un halogène, l'utilisation de charbon palladié sulfité (100 bars, 60°) est préférable, afin d'éviter l'hydrogénolyse du substituant.

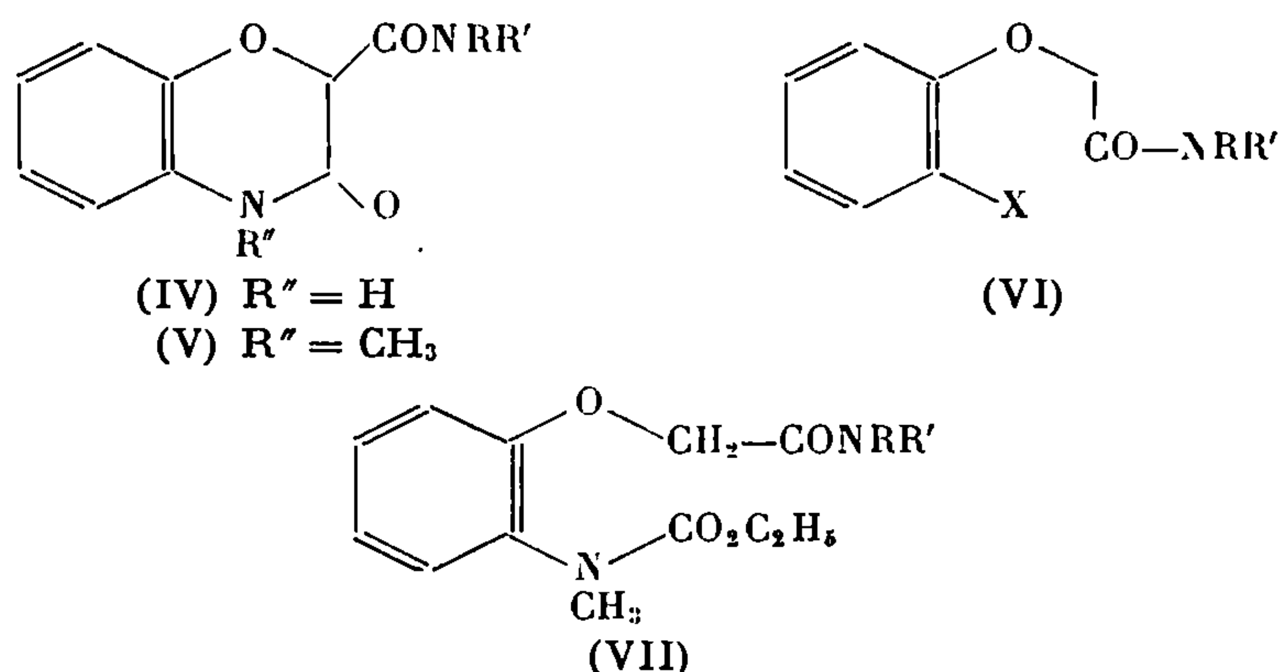
Nous avons ainsi obtenu, à partir des *o*-nitrophénolates convenablement substitués, la carbéthoxy-2 méthyl-6 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 ([11]), F 181°; la carbéthoxy-2 chloro-6 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4, F 198°; la carbéthoxy-2 méthoxy-6 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4, F 151°.

L'aminolyse de l'ester (III) est réalisée aisément avec l'ammoniac ou les amines primaires, par chauffage à 100-150°, dans la base en excès ou des solvants tels que l'alcool ou le toluène. Les amides suivants ont été préparés : carbamoyl-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (IV : R = R' = H), F 230°; N-butylcarbamoyl-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (IV : R = H; R' = C_4H_9 *n*), F 140°; N-isopropylcarbamoyl-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (IV : R = H; R' = C_3H_7 *i*), F 218°; N-cyclohexylcarbamoyl-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (IV : R = H; R' = C_6H_{11}), F 204°.

Les amines aromatiques ne réagissent que par leurs dérivés magnésiens (ArNH MgBr) ([9]). Nous avons ainsi obtenu la N-(*p*-éthoxyphényl) carbamoyl-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (IV : R = H; R' = — $C_6H_4OC_2H_5$ *p*), F 216°.

Dans le cas des amines secondaires, si la pipéridine donne facilement (Rdt 92 %) la N-(pentaméthylène) carbamoyl-2 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (IV : $NRR' = NC_5H_{10}$), F 202°; spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1695 et 1645 cm^{-1}; par contre, la diméthylamine ne fournit l'amide attendu (IV : $R = R' = CH_3$), F 175°; spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1700 et 1642 cm^{-1}, avec un bon rendement (88 %), qu'en milieu toluénique (6 h à 100°); dans l'éthanol, le rendement est abaissé à 26 %. Avec la diéthylamine, la réaction échoue, quelles que soient les conditions expérimentales.

Les amides (IV), dans l'alcool tert. butylique, en présence de tert. Bu.OK, sont alkylés en position 4. Par exemple : le composé (IV : $R = R' = CH_3$), avec l'iodure de méthyle, donne l'amide (V : $R = R' = CH_3$), F 158°; spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1685 et 1648 cm^{-1}. De même, à partir de (IV : $NRR' = NC_5H_{10}$), on obtient le composé (V : $NRR' = NC_5H_{10}$), F 134°; spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1670 et 1653 cm^{-1}.



L'hydrolyse alcaline des deux amides (V) donne le même acide dont la décarboxylation facile dès 100° fournit la méthyl-4 oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4, F 58° [10]; spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O), 1678 cm^{-1}. Ce résultat confirme que l'alkylation des amides (IV) a bien lieu en 4.

Les amides tertiaires (V) ont été également obtenus par une autre voie : l'acide α-(*o*-nitrophénoxy) acétique, traité par $SOCl_2$ puis la diméthylamine donne (Rdt 89 %) l'α-(*o*-nitrophénoxy) N-diméthylacétamide (VI : $R = R' = CH_3$; $X = NO_2$), F 105° qui, hydrogéné (nickel Raney/éthanol) à pression et température ordinaires, conduit à l'α-(*o*-aminophénoxy) N-diméthylacétamide (VI : $R = R' = CH_3$; $X = NH_2$), F 77°. Celui-ci, en solution dans CH_2Cl_2, traité par le chloroformiate d'éthyle en présence d'une suspension aqueuse de $Mg(OH)_2$, fournit (Rdt 83 %) l'uréthane (VI : $R = R' = CH_3$; $X = NHCO_2C_2H_5$), F 82°. Ce dernier, après méthylation (ICH_3/tert. Bu.OK), donne l'intermédiaire (VII), non isolé, qui cyclisé par le tert. butylate de potassium sec en milieu toluénique bouillant, conduit à l'amide (V : $R = R' = CH_3$), identique (épreuve du mélange; spectre infrarouge) au composé décrit ci-dessus.

D'une manière analogue ont été synthétisés les composés : (VI : NRR'= C_5H_{10} ; X = NO_2), F 74°; (VI : NRR'= C_5H_{10} ; X = NH_2), F 111°; (VI : NRR'= C_5H_{10} ; X = $NHCO_2C_2H_5$), F 66°. Ce dernier, après méthylation, est cyclisé (Rdt 37 %) en amide (V : NRR'= C_5H_{10}), identique à celui provenant de l'alkylation du composé (IV : NRR'= C_5H_{10}).

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) C. A. Bischoff, *Chem. Ber.*, 40, 1907, p. 3134.
(2) C. A. Bischoff, *Chem. Ber.*, 29, 1896, p. 1276.
(3) J. B. Niederl et R. T. Roth, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 1154.
(4) J. Gilbert et H. Gault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2979.
(5) B. Kirkiacharian et C. Mentzer, Brevet français n° 1.465.84.
(6) D. P. Wyman, P. R. Kaufman et W. R. Freeman, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p 2706.
(7) E. Honkanen et A. I. Virtanen, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1960, p. 1214.
(8) W. A. Jacobs et M. Heidelberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 39, 1917, p. 2188.
(9) F. Bodroux, *Comptes rendus*, 138, 1904, p. 1427.
(10) J. W. Cook, J. D. Loudon et P. Mc Closkey, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 3904.

(11) Les composés décrits ont donné des analyses élémentaires satisfaisantes.

(Laboratoire Roger Bellon, Service de Recherches,
159, *avenue du Roule,*
92-*Neuilly, Hauts-de-Seine.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation du phényl-1 phosphorinène-3*. Note (*) de MM. **François Mathey** et **Georges Muller**, présentée par M. Henri Normant.

On a préparé le phényl-1 phosphorinène-3 par déshydration catalytique du phényl-1 phosphorinanol-4 sur alumine activée à 380°C.

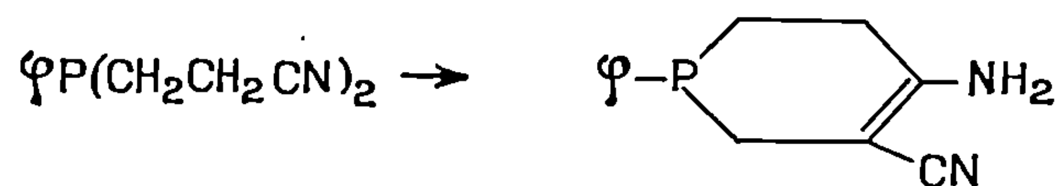
Le produit qui a servi de point de départ à cette étude est la phényl-1 phosphorinanone-4 qui a été préparée par Welcher, Johnson et Wystrach; *voir* notamment ([1]) et ([2]). La méthode que nous avons utilisée pour la synthèse de ce produit est dérivée de celle de Welcher. Elle comprend les étapes suivantes :

1° Condensation de la phényl-phosphine sur l'acrylonitrile :

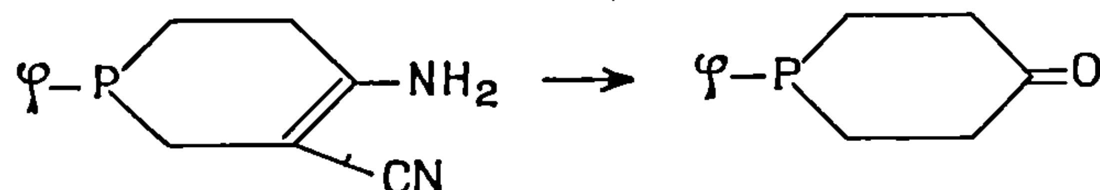


$$\varphi PH_2 + 2\,CH_2{=}CH{-}CN \rightarrow \varphi P(CH_2CH_2CN)_2.$$

2° Cyclisation en milieu basique de la bis-(2-cyanoéthyl)-phényl-phosphine :



3° Hydrolyse de l'aminonitrile ainsi obtenu :



La phényl-1 phosphorinanone-4 a été réduite en phényl-1 phospharinanol-4 par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne suivant une méthode classique; *voir*, par exemple, ([3]) et ([4]). Ce produit n'a pas, semble-t-il, été décrit jusqu'à présent, dans la littérature.

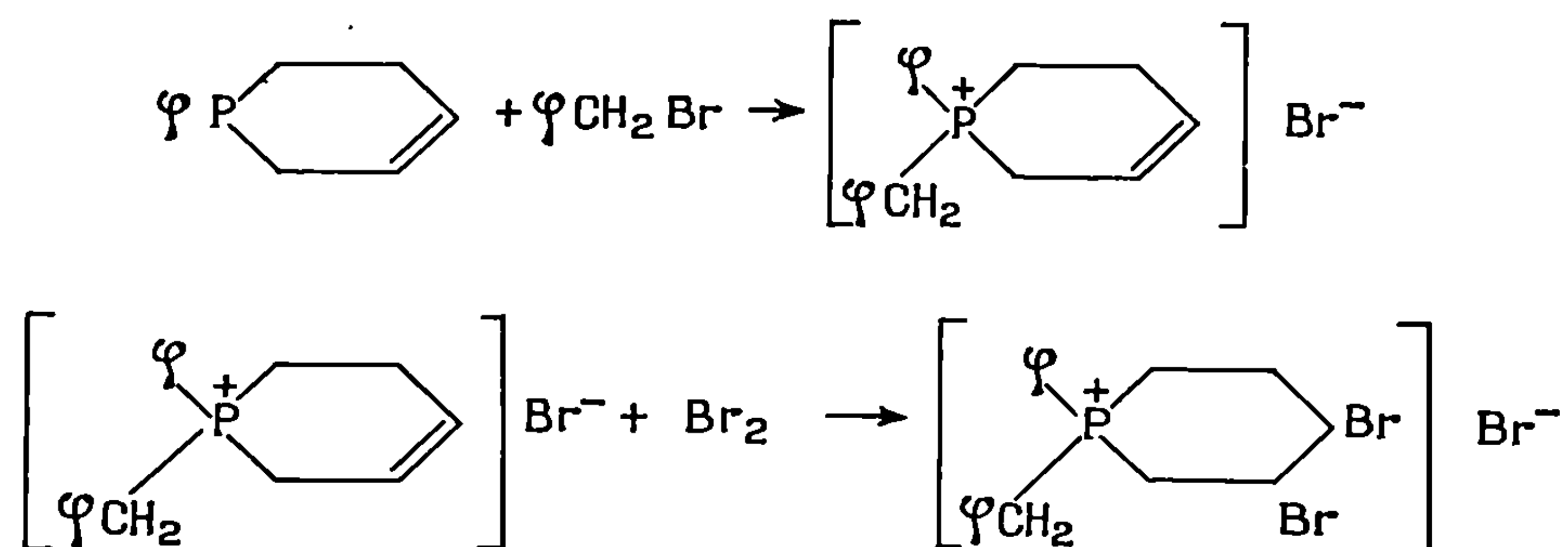
Nous avons préparé le P-oxyde correspondant par oxydation avec du brome ainsi que le sel de benzyl phosphonium par quaternarisation à l'aide du bromure de benzyle. Avec l'alcool, l'oxyde ou le sel de phosphonium, les méthodes classiques de déshydratation (utilisation de SO_4H_2, de SO_4HK, de PO_4H_3 mélangé ou non avec du P_2O_5, de $SOCl_2$ dans la pyridine) n'ont donné aucun résultat. Tout au plus avons-nous pu obtenir des traces (environ 5 %) de phényl-1 phosphorinène-3 dans la réaction directe de l'alcool avec P_2O_5 à 150°C sous 2 mm de mercure. L'alcool étant thermiquement stable, nous avons tenté sa déshydratation sur gel d'alumine activé (gel GL 11 activé à 500°C de « Péchiney Saint-Gobain »). A 380°C, avec un temps de contact relativement faible, nous avons obtenu, dans les

conditions les plus favorables des rendements presque quantitatifs en phényl-1 phosphorinène-3 pratiquement pur.

On observe initialement une adsorption de l'alcool sur l'alumine, puis la formation de phosphorinène avec un rendement de plus en plus élevé (maximum 98 %), puis, enfin, une désactivation de l'alumine constatée par une diminution du rendement et de la pureté du phosphorinène obtenu. Nous donnons ci-dessous quelques chiffres plus précis illustrant ce phénomène. Le réacteur proprement dit est un cylindre, de diamètre intérieur 35 mm, de longueur 160 mm, contenant 80 g d'alumine chauffé à 380°C. La vaporisation de l'alcool est effectuée à 300°C sous courant d'argon (débit : 185 cm^3/mn). Dans ces conditions, 10 g d'alcool se vaporisent en 2 h environ.

Essai n°	Poids d'alcool vaporisé (g).	Poids d'oléfine brute obtenu (g).	Rendement (%).
1	5	0,5	6
2	5	1,4	31
3	5	2,7	60
4	10	7,9	86
5	10	8,9	98
6	10	8,9	98
7	10	8,9	98
8	10	8,2	90,5

Nous avons, en outre, quaternarisé le phényl-phosphorinène par le bromure de benzyle, puis bromuré le sel de phosphonium ainsi obtenu :



PARTIE EXPÉRIMENTALE. — La bis-(2-cyanoéthyl)-phényl-phosphine est préparée par la méthode de Rauhut, *voir* ([5]).

Pour obtenir l'aminonitrile, nous nous sommes inspirés à la fois des méthodes de Welcher [([1]), ([3])], de Shook ([4]) et de Thompson ([6]). Nous avons fait agir le tertiobutylate de potassium sur la bis-(2-cyanoéthyl)-phényl-phosphine dans le toluène sec à reflux pendant 15 h. Le produit est recristallisé dans le chloroforme.

F 139°C.

L'hydrolyse est conduite dans HCl aqueux à 50 % à l'ébullition pendant 36 h, *voir* (4). Le chlorhydrate de phényl-phosphorinanone obtenu est décomposé par la triéthylamine.

F 43-44°C; $É_{0,4}$ 110-112°.

Infrarouge, $\nu_{C=O}$: 1695 cm^{-1}.

La pureté a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse.

40 g de phényl-1 phosphorinanone-4 réduits par $LiAlH_4$ dans le THF anhydre à reflux pendant 3 h donnent 31,6 g d'alcool, R = 78 %.

F 68-69°C; $É_{0,6}$ 133,4°C.

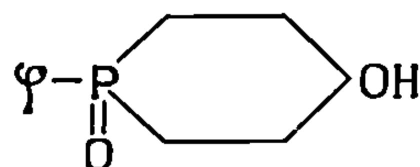
La pureté a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse. La formule a été vérifiée par spectres infrarouge et R. M. N. du proton.

Chauffé à 120°C pendant 2 h avec du bromure de benzyle, l'alcool fournit le sel de phosphonium que l'on recristallise dans le toluène (rendement quantitatif).

F 180°C avec décomposition.

Dosage de brome ionique : 21,20 %; théorie : 22,22 %.

Traité par le brome dans le chloroforme puis hydrolysé, l'alcool fournit l'oxyde



très soluble dans l'eau (il n'est pas extrait de la phase aqueuse par le chloroforme) on le recristallise dans le toluène. Rdt 74 %.

F 146°C. Spectre infrarouge, $\nu_{P=O}$: 1147-1163 cm^{-1}.

La déshydratation catalytique (*voir* plus haut) fournit le phényl-1 phosphorinène-3. Le produit est piégé à — 10°C, dissout dans le benzène, séché sur sulfate de sodium. Le benzène est évaporé sous vide; le phényl phosphorinène est distillé sous vide en présence d'une petite quantité de lithium pour empêcher la distillation des traces d'alcool éventuellement présentes dans le produit; 10 g de phényl phosphorinène brut fournissent 7 g de produit pur.

$É_{0,7}$ 86°C; n_D^{20} 1,6084.

Analyse % : C 74,96; H 7,96; P 16,89; théorie % : C 74,98; H 7,44; P 17,58.

Infrarouge, $\nu_{C=C}$: 1650 cm^{-1}.

M (mesuré par tonométrie comparative) : 175; théorie : 176,2.

La pureté a été contrôlée par chromatographie en phase gazeuse. Le spectre R. M. N. du proton est en accord avec la formule.

La quaternarisation par le bromure de benzyle, avec ou sans solvant, à température ambiante, fournit le sel de phosphonium avec un rendement de 90 %.

F avec décomposition : 170°C.

Analyse % : C 62,39; H 5,78; Br 22,59; théorie % : C 62,24; H 5,76; Br 23,05.

Infrarouge, $\nu_{C=C}$: 1650 cm^{-1}.

Le sel de phosphonium traité par une solution de brome dans le chloroforme, fournit un produit brut que l'on recristallise dans un mélange acétonitrile éther. Le sel de phosphonium dibromé fond à 218°C avec décomposition :

Analyse % : C 42,51; H 3,98; Br 47,10; théorie % : C 42,60; H 3,95; Br 47,20.

On constate la disparition de la double liaison sur le spectre infrarouge.

(*) Séance du 9 juin 1969.

(1) R. P. WELCHER, G. A. JOHNSON et V. P. WYSTRACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4437.

(2) R. P. WELCHER, G. A. JOHNSON et V. P. WYSTRACH, *C. A.* 60, p. 14542 *a*.

(3) R. P. WELCHER, *C. A.* 60, p. 5553.

(4) H. E. SHOOK Jr et L. D. QUIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1103.

(5) MM. RAUHUT, I. HECKENBLEINER, HELEN A. CURRIER, F. C. SCHAFER et V. P. WYSTRACH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1841.

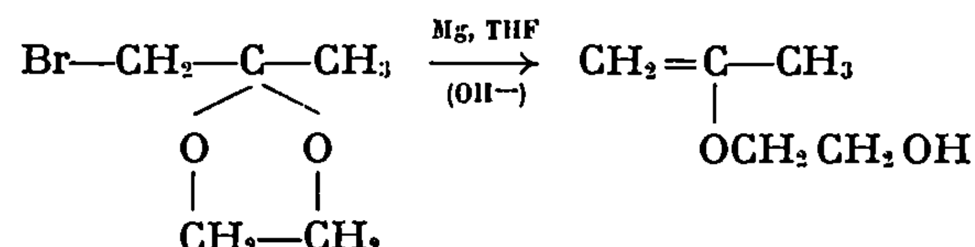
(6) Q. E. THOMPSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5483.

(*Institut National de Recherche chimique appliquée, 91-Vert-le-Petit, Essonne.*)

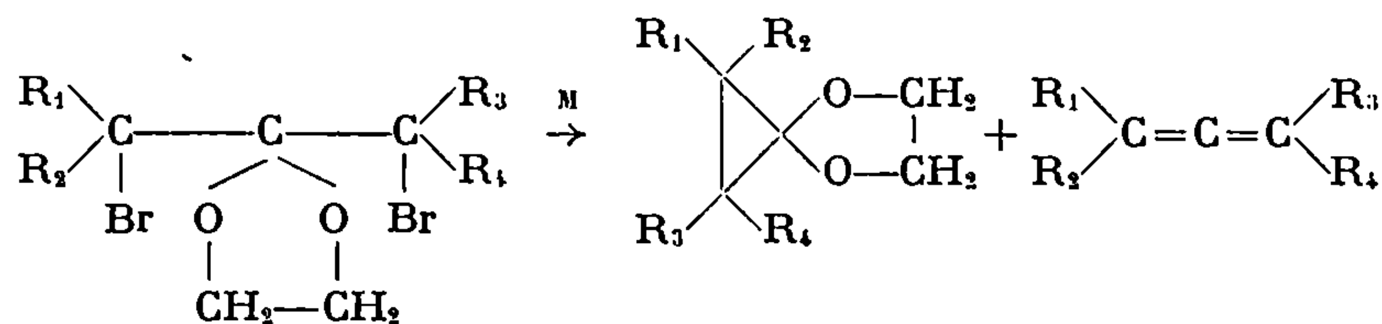
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des acétals α, α'-dibromés sur le zinc et le magnésium : Formation d'allènes et d'acétals de cyclopropanones.* Note (*) de MM. **Gérard Giusti**, **Claude Morales** et **Claude Feugeas**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des métaux sur les acétals α, α'-dibromés conduit à un mélange d'acétals de cyclopropanones et d'allènes. La réaction peut, suivant les conditions expérimentales (métal, solvant) évoluer préférentiellement vers la formation de l'un ou l'autre de ces composés.

Les travaux concernant l'action des métaux sur les acétals α halogénés sont nombreux [(1), (2), (3)] et quelquefois contradictoires. En effet, contrairement à Krause et Williams (4), Heilbron et Johnson (5) n'ont pas observé d' « organomagnésien normal » à partir du bromoacétal; d'autre part à partir du bromométhyl-2 méthyl-2 dioxolanne-1.3 Arens et Van Dorp (6) ne purent isoler de produit défini. Normant et Feugeas (7) ont montré que dans ce cas, une réaction « anormale » conduit, après hydrolyse, à un éther d'énol et de glycol.



Le travail qui fait l'objet de cette Note consiste en l'action des métaux (zinc dans le HMPT et magnésium dans le THF) sur les acétals α, α'-dihalogénés. Cette réaction conduit, avec de bons rendements, à un mélange d'acétals de cyclopropanones et d'allènes, la proportion de ces deux constituants variant en fonction des conditions expérimentales.



Les acétals α, α'-dibromés peuvent être préparés soit par acétalisation des cétones correspondantes, soit par substitution par le brome d'acétals saturés. Cette dernière méthode donne de meilleurs rendements; elle est

particulièrement intéressante pour la préparation d'acétals dihalogénés à poids moléculaires élevés. Nous avons ainsi préparé les composés de formule générale (I).

Les groupements R_1, R_2, R_3, R_4 prenant les valeurs suivantes :

TABLEAU I.

R.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$	84/0,01; F 26°	1,5222/21
$R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = CH_3$	78/0,01	1,5228/23
$R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = C_2H_5$	85/0,01	1,5190/21,5
$R_1 = R_2 = H$, $R_3 = R_4 = CH_3$	78/0,07	1,5191/20
$R_1 = R_3 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_4 = C_3H_7$	91/0,01	1,5114/21
$R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = C_6H_{13}$	115/0,01	1,5025/25
(cyclohexane, Br, Br, O—CH_2, O—CH_2)	F 100°	–

Par l'action du métal (zinc ou magnésium) dans le THF, et dans le HMPT, on obtient les acétals de cyclopropanones et les allènes en proportions indiquées dans les tableaux II et III.

TABLEAU II.

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \rangle C = C = C \langle \begin{matrix} R_3 \\ R_4 \end{matrix}$$

R.	É (°C/mm Hg).	Rdt % à partir de Zn, HMPT.	Rdt % à partir de Mg, THF.	Analyses C calc. / C tr.	Analyses H calc. / H tr.
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$	—32/760	20	44	–	
$R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = CH_3$	11,5/760	20	57	–	
$R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = C_2H_5$	45/760	40	39	–	
$R_1 = R_2 = H$, $R_3 = R_4 = CH_3$	40/760	50	37	–	
$R_1 = R_3 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_4 = C_3H_7$	43/70	60	20	87,50 / 87,21	12,50 / 12,41
$R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = C_6H_{13}$	45/10	60	33	87,01 / 86,62	12,97 / 12,93

Tous les spectres de résonance magnétique nucléaire et de spectrographie infrarouge de ces composés sont en accord avec les structures proposées.

On peut noter que les rendements en allènes et en acétals sont susceptibles de varier en fonction du couple solvant métal. Ceci permet, par un

TABLEAU III.

R_1 R_2 O—CH_2 O—CH_2 R_3 R_4

R_1, R_2, R_3, R_4.	É (°C/mm Hg).	n_D^t.	Rdt % à partir de Zn, HMPT.	Rdt % à partir de Mg, THF.	Analyses. C calc. C tr.	Analyses. H calc. H tr.
$R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$	53,5/80	1,4316/22	20	50	60 59,78	8 8,12
$R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = CH_3$	63,4/70	1,4332/22	23	37	63,15 62,96	8,77 8,51
$R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = C_2H_5$	78/70	1,4332/21,5	23	53	65,62 65,62	9,37 9,28
$R_1 = R_3 = H$, $R_2 = CH_3$, $R_4 = C_3H_7$	77/15	1,4394/21	28	58	69,24 68,82	10,25 10,12
$R_1 = R_2 = H$, $R_3 = R_4 = CH_3$	66/70	1,4306/22	28	40	65,62 65,94	9,37 9,72
$R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = C_6H_{13}$	63/0,1	1,4450/22,5	20	60	61,63 61,54	10,94 10,76
O—CH_2 / O—CH_2	75/16	1,4718/22	–	93	68,58 68,32	8,64 8,71

choix judicieux des conditions expérimentales, d'orienter la réaction dans le sens de la formation de l'un ou l'autre de ces composés et de lui donner un intérêt préparatif.

(*) Séance du 23 juin 1969.

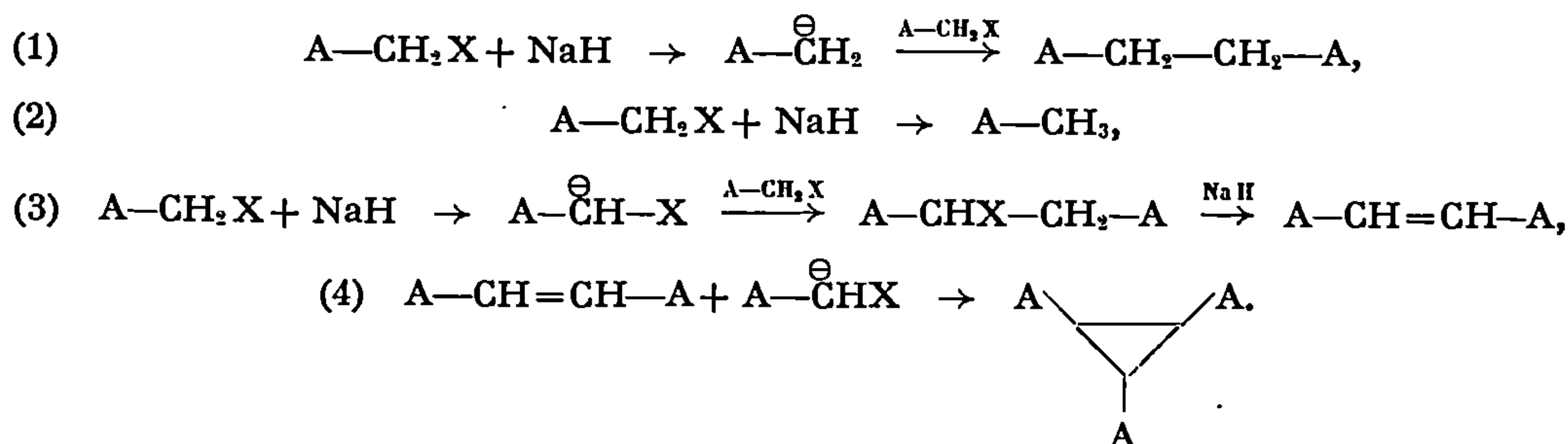
(1) WISLICENIUS, *J. Ann. Chem.*, 192, 1878, p. 106.
(2) P. FREUNDLER et LEDRU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1907, p. 71.
(3) H. S. HILL et J. C. POTTER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 50, 1928, p. 2718.
(4) W. KRAUSE et R. R. WILLIAMS, *J. gen. Chem.* (U. R. S. S.), 72, 1940, p. 907.
(5) A. HEILBRON, A. W. JOHNSON, E. R. JONES et A. SPINKS, *J. Chem. Soc.*, 1942, p. 728.
(6) J. F. ARENS et D. A. VAN DORP, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 65, 1946, p. 729.
(7) H. NORMANT et CL. FEUGEAS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2568.

(*Laboratoire de Synthèse organique B,*
Faculté des Sciences de Marseille,
traverse de la Barasse,
Saint-Jérôme,
13-*Marseille,* 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'hydrure de sodium sur quelques dérivés halogénés dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT).* Note (*) de MM. **Paul Caubère** et **Jean Moreau**, présentée par M. Henri Normant.

Le comportement d'halogénures benzyliques, de cétones et esters α halogénés et de dérivés cyclopropaniques gem-dihalogénés vis-à-vis de NaH au sein du HMPT est étudié.

Nous avons montré ([1]) que NaH au sein du HMPT anhydre, conduit aux réactions suivantes :



(1) + (2) et/ou (3) ont lieu avec A = aromatique et (3) + (4) avec A = R—CO ou RO—C(=O). D'autre part, le dibromo-7.7 norcarane est réduit



en monobromonorcaranes. Dans ce travail nous rapportons quelques résultats nouveaux obtenus dans ces domaines.

1. Cas de dérivés benzyliques. — Dans le tableau I, les essais n°s 1 à 6 complètent les résultats antérieurs ([1]) pour X = Br. La réaction (3) n'apparaît que pour des substituants suffisamment électro-attracteurs pour acidifier les hydrogènes benzyliques (n°s 5 et 6). Par contre, (1) s'effectuant par attaque de $H^{\ominus}$(base mole) ([2]) sur l'halogène (acide mou) le remplacement de Br par un acide moins mou devait favoriser l'intervention de la réaction (3). C'est ce que nous avons effectivement constaté avec X = Cl (n°s 7 à 9). Avec le paratoluène sulfonate de benzyle (n° 10) la formation de *trans*-stilbène et de toluène est bien plus importante qu'avec le chlorure de benzyle ([3]) (en accord avec la dureté et les propriétés de bon groupe partant de ce groupement). Cependant la formation de bibenzyle est encore appréciable, ce qui montre que dureté et mollesse des substituants sont les facteurs importants mais non uniques de ces réactions.

Bibenzyles et *trans*-stilbènes sont identifiés par analyse, F et R. M. N. La structure de l'*o*, *o'*-difluoro-*trans*-stilbène, inconnu dans la littérature, est confirmée par oxydation permanganique. Les toluènes sont identifiés par leurs constantes, leurs spectres infrarouges et de R. M. N.

2. Cas des cétones et esters halogénés. — Le tableau II montre que les bromures de phénacyle substitués sur le noyau (n°s 1 et 2) conduisent encore aux dérivés cyclopropaniques attendus avec de très bons rendements.

Tableau I.

N°	Dérivé halogéné.	Produit obtenu.	Rdt %.
1...	*p*-F—C_6H_4—CH_2Br	*p*-F—C_6H_4—CH_2—CH_2—C_6H_4—F *p*-F—C_6H_4—CH_3	60 20
2...	*p*-Cl—C_6H_4—CH_2Br	*p*-Cl—C_6H_4—CH_2—CH_2—C_6H_4—Cl *p*-Cl—C_6H_4—CH_3	73 17
3...	*m*-Cl—C_6H_4—CH_2Br	*m*-Cl—C_6H_4—CH_2—CH_2—C_6H_4—Cl *m*-Cl—C_6H_4—CH_3	65 20
4...	*o*-Cl—C_6H_4—CH_2Br	*o*-Cl—C_6H_4—CH_2—CH_2—C_6H_4—Cl *o*-Cl—C_6H_4—CH_3	58 23
5...	*o*-F—C_6H_4—CH_2Br	*o*-F—C_6H_4—CH_2—CH_2—C_6H_4—F *o*-F—C_6H_4—CH=CH—C_6H_4—F	Traces 57
6...	*p*-NO_2—C_6H_4—CH_2Br	*p*-NO_2—C_6H_4—CH=CH—C_6H_4—NO_2	67
7...	*p*-Cl—C_6H_4—CH_2Cl	*p*-Cl—C_6H_4—CH_2—CH_2—C_6H_4—Cl *p*-Cl—C_6H_4—CH=CH—C_6H_4—Cl	18 42
8...	*o*-Cl—C_6H_4—CH_2Cl	*o*-Cl—C_6H_4—CH_2—CH_2—C_6H_4—Cl *o*-Cl—C_6H_4—CH=CH—C_6H_4—Cl	21 39
9...	*p*-NO_2—C_6H_4—CH_2Cl	*p*-NO_2—C_6H_4—CH=CH—C_6H_4—NO_2	74
10...	C_6H_5—CH_2—O—SO_2—C_6H_4—CH_3	C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5 C_6H_5—CH_3 C_6H_5—CH=CH—C_6H_5	32 35 18

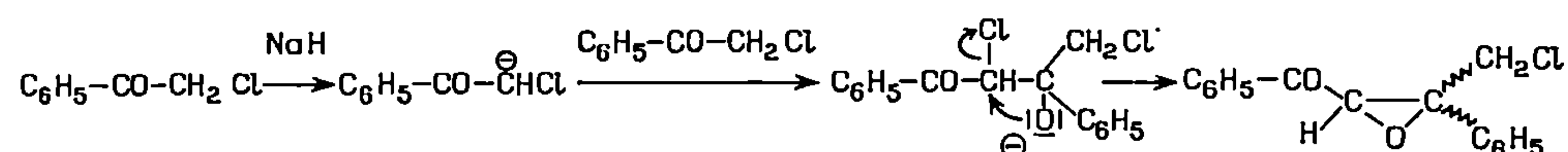
Tableau II.

N°	Réactifs.	Produit obtenu.	Rdt %.
1...	*p*-CH_3O—C_6H_4—CO—CH_2Br	*trans*-tri-(*p*-méthoxybenzoyle)-1.2.3 cyclopropane	75
2...	*p*-Br—C_6H_4—CO—CH_2Br	*trans*-tri-(*p*-bromobenzoyle)-1.2.3 cyclopropane	78
3...	C_6H_5—CO—CH(Br)(C_6H_5)	(C_6H_5—CO)(C_6H_5)C=C(C_6H_5)(CO—C_6H_5)	60
4...	C_6H_5—CO—CH_2Cl	*trans*-tribenzoyle-1.2.3 cyclopropane C_6H_5—CO—CH—C(CH_2Cl)(C_6H_5) (époxyde, —O— entre CH et C) { β α	40 20 10([a]) (25)([b])
5...	C_2H_5O—CO—CH_2Cl	Acide *trans*-cyclopropane-tricarboxylique-1.2.3 ([c])	80
6...	C_2H_5—O—CO—CH_2Br + CH_2=CH—COOC_2H_5	Acide *trans*-cyclopropane-dicarboxylique-1.2 ([c])	32
7...	C_2H_5—O—CO—CH_2Br + fumarate d'éthyle	Acide *trans*-cyclopropane-tricarboxylique-1.2.3 ([c])	64

([a]) Rdt en produit isolé; ([b]) proportion dosée par R. M. N.; ([c]) isolé après saponification.

Les cétones (n°s 2, 3 et 4) sont identifiées par analyse, infrarouge, R. M. N., F, masse. Les époxydes (n° 4) par analyse, F, R. M. N., et dérivés cristallisés obtenus par réaction avec l'aniline ([7]). Les acides (n°s 5, 6 et 7) par analyse, F, infrarouge, R. M. N.

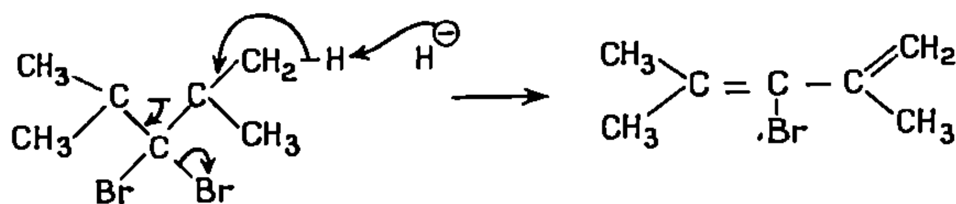
De plus, nous pensions qu'en augmentant l'encombrement stérique sur le carbone porteur de l'halogène nous pourrions isoler l'intermédiaire éthylénique provenant de la réaction (3). Ceci est réalisé avec l'α-bromodésoxy-benzoïne (n° 3). Le chlorure de phénacycle (n° 4) se comporte différemment. Il conduit à un mélange de tribenzoyl-1.2.3 cyclopropane et de chlorures de diphénacycle α et β. Ces derniers proviennent de la réaction suivante :



D'après la littérature [(4), (5)] ces cyclisations pouvaient être effectivement attendues.

Le chloracétate d'éthyle (n° 5) conduit, comme le dérivé bromé correspondant (1), au composé cyclique avec de très bons rendements. Enfin, il est connu (6) que pour les réactions du type (4) les dérivés bromés conduisent à des rendements faibles ou nuls. Nos résultats semblaient montrer au contraire que dans nos conditions, ces réactions devaient être réalisables. Nous rapportons deux condensations effectuées dans ce sens (nos 6 et 7). Les rendements assez moyens obtenus avec l'acrylate d'éthyle sont essentiellement dus à une certaine polymérisation de ce dernier dans le milieu.

3. Dérivés gem-dihalocyclopropaniques. — Dans nos conditions (1) le dibromo-7.7 norcarane est réduit en un mélange de monobromonorcaranes *cis* et *trans*, où ce dernier domine; ce qui est en faveur d'un mécanisme ionique (8). Depuis nous avons vérifié que ces deux isomères ne s'interconvertissaient pas dans notre milieu et que le dichloro-7.7 norcarane reste inchangé. Ceci est en faveur d'un mécanisme ionique avec attaque sur l'halogène. Par contre, le tétraméthyl-1.1.2.2 dibromocyclopropane conduit au diméthyl-2.4 bromo-3 pentadiène-1.3 avec un rendement de 70 %. Dans nos conditions (7 h à 75°) mais en l'absence de NaH le dérivé dibromé est retrouvé inchangé; le mécanisme de réaction doit donc être le suivant :



Ici les hydrogènes des méthyles sont plus réactifs que ceux du dibromonorcarane et de plus une telle attaque est statistiquement favorisée.

Ce dernier produit a été identifié par comparaison avec un échantillon authentique (9).

Nous poursuivons nos recherches afin d'étendre les possibilités synthétiques des réactions provoquées par NaH et d'étudier plus en détail le rôle du milieu sur leur orientation.

(*) Séance du 23 juin 1969.

([1]) P. Caubère et J. Moreau, *Tetrahedron*, 1969, 25, p. 2469.
([2]) R. C. Pearson et J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1827.
([3]) P. Caubère, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1293.
([4]) M. Charpentier-Morize, R. Doukhan et J. Sansoulet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 685.
([5]) J. Seyden-Penne, C. Gibert et B. Daurée, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 895.
([6]) M. Causse-Zohler et R. Fraisse-Jullien, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 430 et références attenantes.
([7]) O. Widman, *Ann. Chem.*, 400, 1913, p. 89.
([8]) C. L. Osborn, T. C. Shields, B. A. Shouders, C. C. Cardenas et P. D. Gardner, *Chem. and Ind.*, 1965, p. 766 et références attenantes.
([9]) S. R. Sandler, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 4537.

(Laboratoire de Chimie organique VII, Faculté des Sciences, 17 ter, rue Paul-Collomp, 63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la préparation et la précipitation de bis-organomagnésiens.* Note (*) de MM. **Théophile Yvernault**, **Guy Casteignau** et Mlle **Monique Estrade**, présentée par M. Henri Normant.

La formation des bis-organomagnésiens des ω-dibromoalcanes est plus facile dans le tétrahydrofuranne que dans d'autres éthers-oxydes. On a étudié les conditions de formation de ces bis-organomagnésiens et fait des essais de précipitation de Schlenk.

Nous avons constaté que les bis-organomagnésiens du type (1) BrMg $(CH_2)_n$MgBr ($4 \leq n \leq 10$), peu étudiés jusqu'à présent [(1), (2)] qui se comportent à peu près comme les monomagnésiens ordinaires RMgX en présence des réactifs habituels, se forment dans des conditions très différentes.

Nous allons examiner les particularités les plus remarquables de la préparation de ces magnésiens dans quatre solvants : éther, oxyde de butyle, tétrahydrofuranne, tétrahydropyranne, en commençant par le tétrahydrofuranne, qui est de beaucoup le meilleur solvant dans ce cas. Ces préparations ont été effectuées soit dans les conditions habituelles, avec protection contre l'humidité par un tube desséchant, soit sous courant d'argon. Naturellement, on obtient en plus ou moins grande quantité, à côté du bis-organomagnésien (1), du monoorganomagnésien (2) : Br $(CH_2)_n$MgBr, et des produits résultant de condensation de Wurtz, surtout (3) : BrMg $(CH_2)_{2n}$MgBr et éventuellement (4) : Br$(CH_2)_{2n}$MgBr.

Nous avons toujours opéré avec 10 % d'excès de magnésium par rapport au dibromoalcane. Nous nous sommes plus particulièrement préoccupés de l'influence du rapport du poids de ce dibromoalcane au poids de solvant sur le rendement en différents produits.

Quelques essais ont montré que l'on pouvait également obtenir des bis-organomagnésiens avec des dichlorures et des diiodures, la réactivité croît dans le sens habituel : chlorure, bromure, iodure, ce qui explique qu'il est possible de fabriquer des monomagnésiens à partir de chlorobromure-α, ω (3).

Tétrahydrofuranne. — La réaction démarre d'elle-même au bout de quelques minutes et se poursuit sans chauffage si l'on opère selon le mode opératoire qui va être indiqué. On refroidit dans un bain d'eau froide si c'est nécessaire pour éviter un échauffement jusqu'à reflux du THF, qui favoriserait la condensation de Würtz. Voici un mode opératoire type pour 0,05 mole de dibromoalcane. On recouvre 0,11 mole Mg par 20 cm^3 de THF, on ajoute d'un coup quelques centimètres cubes d'un mélange contenant des quantités sensiblement égales de THF et de dibromoalcane et l'on met en marche l'agitateur magnétique. La réaction démarre d'elle-

même en quelques minutes quel que soit n. Le reste du réactif est ajouté goutte à goutte, assez lentement pour éviter un échauffement excessif, après dilution par du THF de façon que le rapport r du poids total de THF au poids total de dibromoalcane ait une valeur bien déterminée, par exemple $r = 10$.

Le rapport $r = 10$ est celui qui dans le cas du dibromobutane donne le meilleur rendement en magnésien tout en donnant peu de réaction de Würtz, comme le montre le tableau suivant :

	5	8	10	15	20
r	5	8	10	15	20
% de Br { transformé en magnésien	37	74	87	87	74
% de Br { ayant donné une réaction de Würtz	3,3	9,2	9.2	10,8	23,1

Ces pourcentages sont déterminés à partir du dosage, après hydrolyse, de la magnésie libre par la méthode de Gilman et des ions bromure par argentimétrie. Ils sont en accord satisfaisant avec les résultats de l'analyse chimique; en condensant sur du bromure d'allyle le magnésien obtenu avec le dibromobutane pour $r = 10$, on trouve par analyse chromatographique du produit d'hydrolyse : 75 % de transformation en bis-organomagnésien (1), 10 % en monoorganomagnésien (2) et 8 % en produit (3) de condensation de Würtz. Le pourcentage de bis-organomagnésien diminue très légèrement quand n augmente. On remarque que la dilution au-delà d'un optimum favorise la réaction de Würtz, ce qui explique le mode opératoire adopté.

Bien que des essais systématiques n'aient pas été effectués pour les dibromoalcanes au-delà de $n = 6$, on a constaté que l'on obtenait de bons rendements en bis-organomagnésiens par la même technique et avec la même valeur de r.

Tétrahydropyranne. — On a employé la même technique qu'avec le THF, pour $n = 4$, 5, 6 avec des rapports $r = 8$, 10 et 12. La réaction a lieu dans les mêmes conditions mais le rendement reste compris entre 70 et 75 % en magnésien total formé. Le meilleur rendement est obtenu pour $r = 10$. En fin de réaction un précipité de bromure de magnésium apparaît. Les solutions obtenues sont assez fortement colorées et s'éclaircissent par repos en prenant la couleur vert clair des solutions dans le THF.

Éther. — Quel que soit n, la réaction ne démarre pas spontanément. Il faut chauffer à reflux et maintenir le chauffage pendant toute la durée de l'opération, et d'autre part la solution se sépare en deux couches, au moins pour les faibles valeurs de n. Par exemple avec le dibromobutane, les deux couches ont des volumes comparables si l'on réalise la préparation suivante par analogie avec celles faites dans le THF : dans 0,11 Mg recouvert de 20 cm^3 d'éther, on ajoute d'un coup 2 à 3 cm^3 d'un mélange contenant 0,05 mole de dibromobutane et 50 cm^3 d'éther; le mélange restant est dilué par 110 cm^3 d'éther et ajouté goutte à goutte pendant 2 h. La couche inférieure contient 1,2 à 1,3 moles par kilo-

gramme de bis-organomagnésien et la couche supérieure n'en contient que 0,06 mole/kg.

Lorsque *n* croît, la proportion de phase légère diminue et le milieu devient homogène pour $n = 10$, la réaction étant encore plus difficile. Le rendement en différents produits a été évalué par condensation de l'ensemble des deux solutions avec l'acétone, hydrolyse et analyse chromatographique (le rendement moyen de ces opérations étant pris égal à 70 % comme en série monofonctionnelle). On trouve ainsi pour le pourcentage de transformation en bis-organomagnésien :

$n = 4$: 65 %; $n = 5$: 70 %; $n = 6$: 80 %; $n = 10$: 80 %.

Les monomagnésiens (2) et (4) ne se forment qu'en petite quantité, par contre le pourcentage de transformation en produit de doublement (3) peut atteindre 20 % pour $n = 4$ et $n = 5$.

Oxyde de butyle. — La réaction a été étudiée selon la même technique pour $n = 4$, 5, 6. Comme pour l'éther, il est nécessaire de chauffer et il y a démixtion. Le rendement est assez faible : 43 % seulement du magnésium théoriquement nécessaire réagit pour $n = 4$.

Essai de précipitation de Schlenk. — Il est naturel de chercher l'origine des particularités observées dans l'équilibre $2RMgX \rightleftharpoons R_2Mg + MgX_2$. En effet, dans le cas des bis-organomagnésiens cet équilibre entraîne nécessairement la formation soit de polymères, soit de cycles. La précipitation de tout le bromure de magnésium par addition de dioxanne (précipitation de Schlenk) devrait permettre d'isoler en solution le magnésien symétrique et de vérifier s'il s'agit d'un polymère ou d'un composé cyclique. Voici les résultats les plus caractéristiques des essais qui ont été effectués pour $n = 4$, et quelquefois pour $n = 5$ et $n = 6$.

Pour les solutions dans le THF ou le THP, le précipité apparaît avec dégagement de chaleur dès l'addition de la première goutte de dioxanne. La proportion de précipité atteint 90 % quand il y a 2 moles de dioxanne par mole de $MgBr_2$ et augmente lentement si l'on continue l'addition : 98 % pour 25 moles de dioxanne par mole de $MgBr_2$ pour le cas THF; pour le THP elle ne dépasse pas 80 %. Le précipité agité 20 h au contact de la solution, centrifugé et lavé au solvant pur, contient encore, en plus du bromure de magnésium, une partie du magnésien symétrique (9 % pour le THF, 65 % pour le THP). D'autre part, une faible quantité d'ions bromure reste en solution. Ces résultats sont en faveur de la formation d'un polymère, lequel se trouverait en partie dans le précipité en raison de sa faible solubilité, les ions bromure restés en solution constituant les groupes terminaux du polymère dissous. Toutefois cette présence de bromure de magnésium en solution provient aussi de la solubilité non nulle du complexe $MgBr_2$, 2-dioxanne dans le THF [4].

Pour les solutions de bis-organomagnésiens ($n = 4$) dans l'éther, avec la couche dense, il y a prise en masse et fort dégagement de chaleur dès

l'addition des premières gouttes de dioxanne. Pour la couche légère, tout le magnésien se trouve dans le précipité dès que l'on a ajouté 0,7 mole de dioxanne par ion bromure, cette insolubilité du magnésien symétrique étant en faveur de la formation d'un polymère.

Toutefois ces arguments ne suffisent pas à établir l'absence de produits cycliques ni même de façon sûre l'existence de polymères, et il est possible que, au moins pour les petites valeurs de n, il y ait transformation plus ou moins réversible de polymère en produit cyclique en fonction des conditions du milieu. Cela pourrait expliquer la grande sensibilité à l'oxygène de l'air ou à l'humidité, que nous avons souvent constatée par exemple par l'apparition de louche au cours des transvasements.

Ces recherches ont été faites en partie en relation avec MM. Kirrmann et Fauvarque et leurs collaborateurs du laboratoire de Chimie organique de l'École Normale Supérieure où se poursuit l'étude approfondie de certains points envisagés ici.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) (a) R. Lespieau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 43, 1928, p. 1189; (b) I. T. Milar, P. D. Fric et H. Heaney, *Quart. Rev.*, 11, 1957, p. 109.

(2) H. Normant et M. Noël, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 2237.

(3) M. Noël, J. C. Combret, Y. Leroux et H. Normant, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1152.

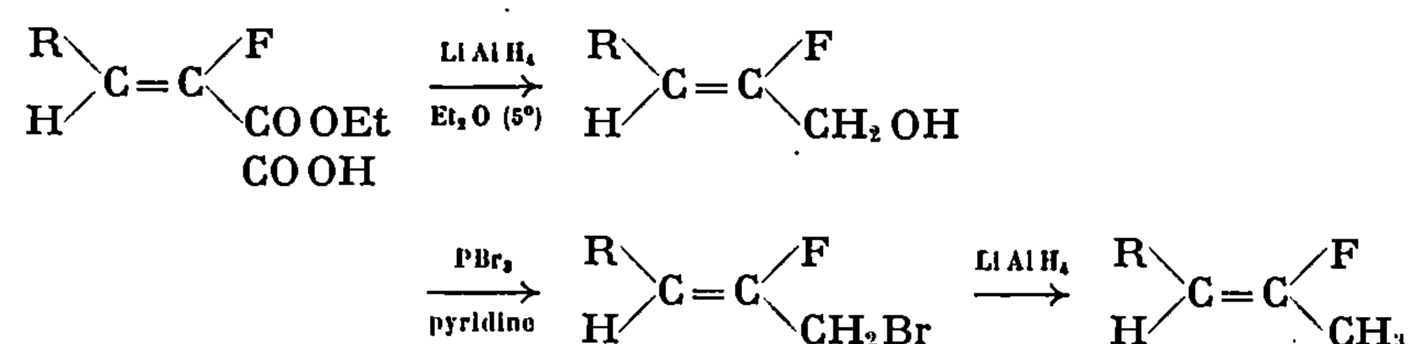
(4) A. Kirrmann, M. Vallino et J. F. Fauvarque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1408.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
Faculté des Sciences,
87-Limoges, Haute-Vienne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et époxydation de fluorures vinyliques.*
Note (*) de MM. Elias Elkik et Maurice Le Blanc, présentée par M. Henri Normant.

Une méthode de préparation de fluorures vinyliques à partir des esters α-fluoro-acryliques a été mise au point. L'action de l'acide paranitroperbenzoïque a conduit aux fluoroépoxydes correspondants ou à des produits d'isomérisation de ceux-ci avec migration de l'atome de fluor.

Les hydrocarbures monofluorés où le fluor est en position vinylique sont assez peu connus. Seuls, quelques exemples ont été préparés et étudiés, surtout par R. M. N. [([1]) à ([4])]. Une méthode générale de préparation à partir des esters α-fluoroacryliques déjà connus ([5]) a été envisagée. Elle peut se résumer comme suit :



Les esters et acides α-fluoroacryliques sont les isomères *trans*. Deux exemples ont été étudiés : R = $(CH_3)_2CH$ et R = Φ. Les rendements des trois réactions varient de 60 à 80 %. La géométrie initiale de la molécule est conservée, on n'observe pas de produits de transposition allylique, et le fluor est toujours conservé ou très partiellement réduit.

Tous les produits obtenus ont été identifiés par leur analyse centésimale et leurs spectres R. M. N. et infrarouge, où l'on observe un effet hypsochrome du fluor sur la bande correspondant à la liaison C=C, ce qui avait déjà été constaté ([6]).

TABLEAU I.

R\C=C/F, H/ \R'		R. M. N. (CCl_4 + T. M. S.)		Infrarouge (CCl_4).	
R.	R'.	δ_H (10^{-6}).	J_{H-F} (Hz).	$\nu_{C=C}$ (cm^{-1}).	$\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).
i-Pr	COOEt (I)	5,91	33	1676	1723
	COOH (II)	6,13	32,5	1678	1711
	CH_2OH (III)	4,68	37	1710	–
	CH_2Br (IV)	4,80	34	1669-1694	–
	CH_3 (V)	4,28	37	1673-1711	–
Φ	COOEt (VI)	6,81	35	1660	1730
	CH_2OH (VII)	5,28	39	1685	–
	CH_2Br (VIII)	5,61	36	1680	–
	CH_3 (IX)	5,30	38	1702	–

L'époxydation directe des chlorures vinyliques semblait possible ([6]), bien que l'auteur ait travaillé dans un milieu tel que l'époxyde formé soit aussitôt isomérisé. De même, l'isolement et l'isomérisation de chloroépoxydes préparés par une autre méthode a été réalisé ([7]). Nous avons donc essayé d'époxyder directement les fluorures vinyliques obtenus précédemment, ainsi que le β-fluorostyrène, préparé par une autre méthode [([4]), *a*].

Des divers agents d'époxydation envisagés (TBuOOH, H_2O_2 en milieu neutre ou alcalin, $NO_2-C_6H_4-CO_3H$), seul le dernier a donné des résultats intéressants. La réaction a été effectuée à température ambiante dans CH_2Cl_2 et a conduit aux résultats suivants :

Fluoro-2 méthyl-4 pentène-2 (V). — On a pu isoler le fluoroépoxyde attendu, liquide distillant à 98-100° sans décomposition avec un rendement de 65 % (X). On n'observe pas ou très peu de cétone de transposition, de formule (XI). L'isomérisation du fluoroépoxyde en présence d'éthérate de BF_3 a conduit quantitativement à la même cétone, dont la DNP (F 94°) a fourni une analyse correcte. Le fluoroépoxyde est stable et se décompose très lentement à température ordinaire avec dégagement de HF. Après 24 h, le produit a fortement bruni, mais son spectre R. M. N. n'est pas sensiblement modifié. Les spectres R. M. N. et infrarouge des produits obtenus sont donnés dans le tableau II.

TABLEAU II.

Composé.	R. M. N. (CCl_4 + TMS). δ_{HA} (10^{-6}).	J_{HA-F} (Hz).	δ_{HB} (10^{-6}).	J_{HB-F} (Hz).	Infrarouge (CCl_4). $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).
$(CH_3)_2CH-CH(A)-CF(CH_3)(B)$, époxyde (—O—) (X).....	2,43	9	1,62	15	–
$(CH_3)_2CH-CHF(A)-CO-CH_3(B)$ (XI)....	4,35	50	2,14	5	1730
$C_6H_5-CHF(A)-CO-CH_3(B)$ (XII)...	5,44	49	2,13	4,5	1730

Phényl-1 fluoro-2 propène. — L'époxyde attendu n'a pas été isolé, mais on a récupéré, à côté du produit de départ et avec un faible rendement, la cétone de formule (XII). La DNP (F 145°) donne une analyse correcte.

β-fluorostyrène. — La réaction avec le peracide est lente, et le seul produit isolé, à côté du produit de départ, a été l'aldéhyde benzoïque. L'étude du mécanisme de sa formation à partir de l'aldéhyde α-fluorophénylacétique (produit de transposition de l'époxyde) est en cours.

Les résultats encore assez décevants obtenus dans l'époxydation des composés arylaliphatiques s'interprètent facilement par la double influence qu'exerce le noyau benzénique vis-à-vis de cette réaction, d'abord en désactivant par conjugaison la double liaison à époxyder, ensuite en déstabilisant l'époxyde pouvant se former, ce qui a été observé pour les chloroépoxydes [8]; tous les produits obtenus supposent une isomérisation du fluoroépoxyde en dérivé carbonylé α-fluoré avec migration de l'atome de fluor, dans le milieu acide qui est celui de la réaction. La préparation d'autres fluoroépoxydes et une étude systématique de leur isomérisation sont en cours et feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) M. Y. DE WOLF et J. D. BALDESCHWIELER, *J. Mol. Spect.*, 13, 1964, p. 359; R. A. BEAUDET et J. D. BALDESCHWIELER, *J. Mol. Spect.*, 9, 1962, p. 30.

(2) K. MATSUDA, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 4015.

(3) F. BERGMANN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4540.

(4) *a.* E. ELKIK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1569; *b.* E. ELKIK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1371.

(5) E. ELKIK, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 2258.

(6) R. M. MAC DONALD et T. E. TABOR, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6573.

(7) A. KIRRMANN, P. DUHAMEL et R. NOURI-BIMORGHI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3264.

(8) R. NOURI-BIMORGHI, *Thèse de Doctorat ès Sciences*, Paris, 1967, p. 63.

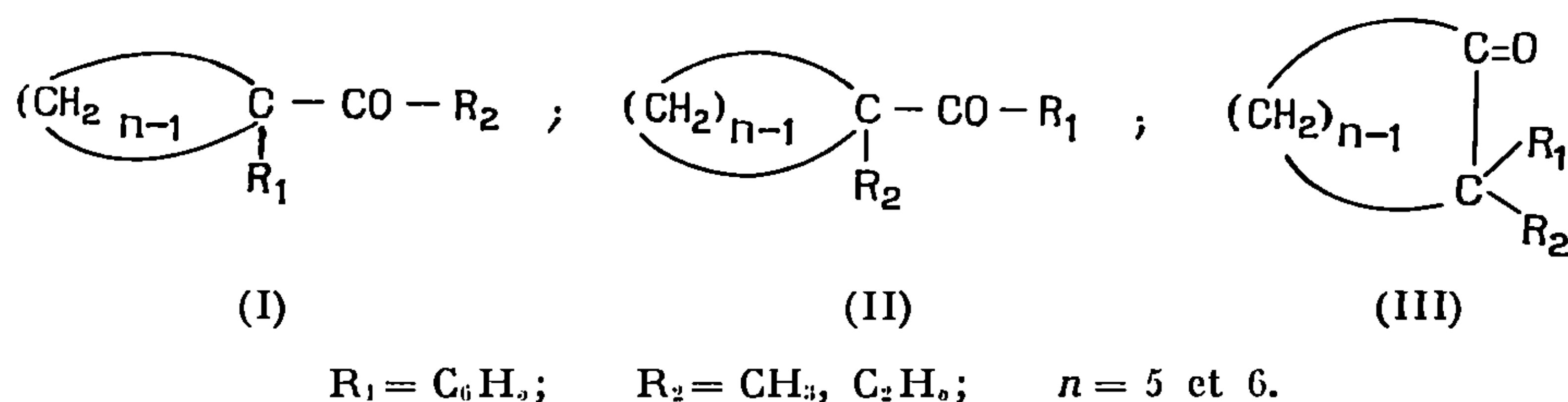
(Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels,
associé au C. N. R. S.,
24, *rue Lhomond,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation de cétones comportant un enchaînement cyclique en présence de chlorure d'aluminium.* Note (*) de Mlle **Suzanne Durand**, MM. **Jean Crouzet** et **Louis Giral**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude cinétique, en présence de chlorure d'aluminium, de l'isomérisation de phényl-1 cyclopentyl-alcoyl-cétones montre qu'elles s'équilibrent avec les alcoyl-2 phényl-2 cyclohexanones isomères. Par contre, aucun équilibre n'est observé lors de l'isomérisation de leurs homologues supérieurs.

L'étude de l'isomérisation d'alcoyl-phényl-cétones en présence d'acides protoniques ou d'acides de Lewis a permis de mettre en évidence l'existence d'un équilibre entre la cétone de départ et son isomère [(1), (2)]. Les résultats obtenus confirment en outre, le fait que le groupement le plus donneur d'électrons migre toujours en α de la fonction carbonyle (règle de Favorsky) (3).

Nous avons voulu vérifier si ces observations se retrouveraient lors de l'isomérisation des cétones (I), (II) et (III) ($n = 5$ et 6) compte tenu des effets dus à la stabilité des enchaînements cyclohexanique et cyclopentanique.



(I) (II) (III)

$R_1 = C_6H_5$; $R_2 = CH_3$, C_2H_5; $n = 5$ et 6.

Les synthèses de la plupart de ces cétones ont été décrites par ailleurs [(4), (5)]. Les phényl-1 cyclohexyl-méthyl et éthyl-cétones ont été obtenues par action de l'organomagnésien correspondant sur le phényl-1 cyclohexane carbonitrile [(6), (7)].

L'isomérisation au moyen du chlorure d'aluminium anhydre sans solvant a été suivie en fonction du temps (2). Elle est réalisée en chauffant un mélange de 1,25 mole de chlorure d'aluminium anhydre et 1 mole de cétone à 90°. Cette température a été choisie à la suite d'une étude préalable qui nous a montré que, dans ces conditions, la réaction n'est ni trop rapide, ni trop lente et qu'aucune dégradation n'intervient. Les résultats obtenus après un temps de contact avec le catalyseur égal à 2 h sont consignés dans le tableau (la composition des mélanges a été déterminée par chromatographie en phase vapeur).

Il ressort de l'ensemble de ces résultats que les cétones cyclopentaniques extranucléaires (I) et (II), se transposent en cyclohexanones-2.2

disubstituées, ce qui est en parfait accord avec les données généralement admises concernant la stabilité relative de ces deux cycles ([8]).

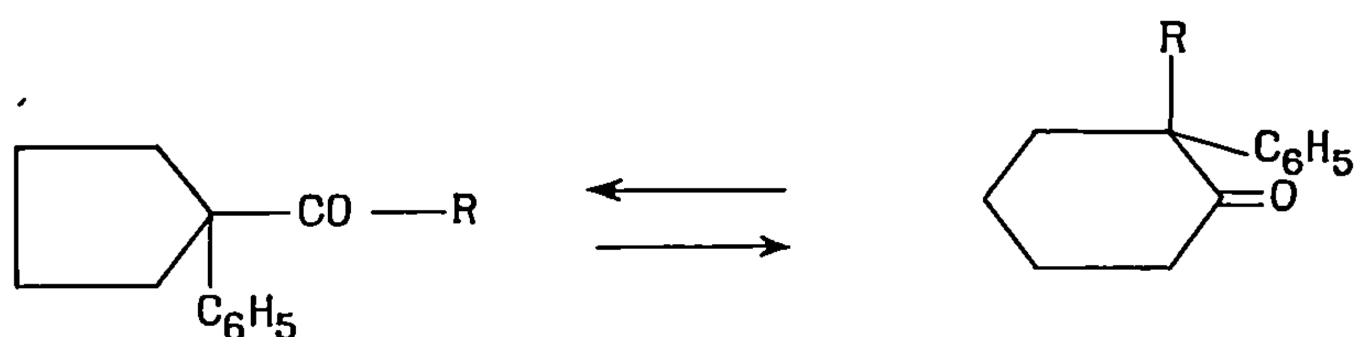
TABLEAU.

Isomérisation de (I), (II), (III) *en présence de* Cl_3Al *à* 90°.

			Composition du mélange obtenu après 2 h de contact, cétone %		
			(I).	(II).	(III).
(I)	$R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$	$n = 5$	12	–	88
	» »	$n = 6$	100	–	–
	» C_2H_5	$n = 5$	10	–	90
	» »	$n = 6$	100	–	–
(II)	$R_1 = CH_3$, $R_2 = C_6H_5$	$n = 5$	11	0	89
	» »	$n = 6$	93	7 (*)	–
	C_2H_5 »	$n = 5$	11	0	89
	» »	$n = 6$	90	10 (*)	–
(III)	$R_1 = C_6H_5$, $R_2 = CH_3$	$n = 5$	10	–	90
	» »	$n = 6$	95	–	5 (*)
	» C_2H_5	$n = 5$	11	–	89

(*) Même après 5 h de chauffage à 90°, une faible quantité de cétone de départ est encore présente dans le mélange réactionnel. Si l'on pouvait poursuivre la réaction au-delà de ce temps sans qu'intervienne une dégradation importante, il y a tout lieu de penser que l'isomérisation serait totale.

Par ailleurs, l'allure des courbes donnant le pourcentage de chacune des cétones en fonction du temps pour (I) ($n = 5$) laisse supposer qu'il doit exister un équilibre entre le produit de départ et la cétone isomère (III) ($n = 5$). Cet équilibre a été mis en évidence à partir du réarrangement des alcoyl-2 phényl-2 cyclohexanones. Aux erreurs expérimentales près la quantité de (I) ($n = 5$) obtenue à partir de (III) ($n = 5$) est identique à celle donnée dans la première partie du tableau.



De tels équilibres entre les cycles C_5 et C_6 avaient déjà été notés dans la littérature à propos du réarrangement acido-catalysé d'hydrocarbures ([9]) ainsi que dans des réactions radicalaires ([10]).

L'étude cinétique suggère que les alcoyl-1 cyclopentyl-phényl-cétones (II) se transposent en cétones (I) qui s'équilibrent avec (III).

Si les phényl-1 cyclohexyl-alcoyl-cétones (I) ($n = 6$) restent inchangées dans les conditions utilisées; par contre, leurs isomères (II) subissent

un réarrangement pratiquement total par échange de radicaux. De même les alcoyl-2 phényl-2 cycloheptanones conduisent uniquement aux phényl-1 cyclohexyl-alcoyl-cétones, sans qu'il soit possible de mettre un équilibre en évidence. Ces résultats sont en parfait accord avec ceux observés récemment par Zalesskaya ([11]) dans l'isomérisation à chaud, par l'acide chlorhydrique à 72 %, des méthyl-1 et éthyl-1 cyclohexyl-phényl-cétones.

On retrouve bien ici la règle de Favorsky ([3]) établie dans le cas des alcoyl-phényl-cétones.

Il est à remarquer que les résultats observés avec les cétones étudiées sont totalement différents de ceux précédemment notés, lors de la transposition en milieu sulfurique concentré de diols susceptibles de leur donner naissance ([12]). En effet, les hydroxy-1 cyclopentyl et cyclohexyl-méthyl et éthyl-phényl-carbinol conduisent par transposition pinacolique à un mélange de cétones dont la composition est indépendante de la taille du cycle.

(*) Séance du 5 mai 1969.

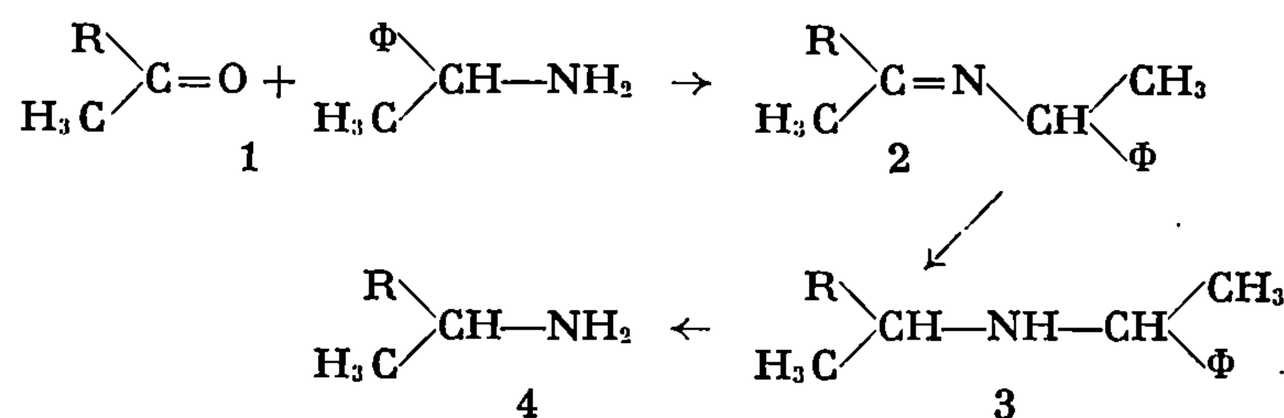
(1) I. Elphimoff-Felkin et M. Verrier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 448.
(2) C. Monpetit, L. Giral et J. Rouzaud, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4142.
(3) M. A. Favorsky et A. Tchilingaten, *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 221.
(4) L. Giral, *Thèse Doctorat ès sciences*, Montpellier, 1963.
(5) J. Crouzet, L. Giral, G. Cauquil et J. Rouzaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3722.
(6) M. T. Marquet-Palot, *Diplôme d'Études supérieures*, Montpellier, 1967.
(7) J. W. Wilt, B. H. Philip et D. G. Schultenner, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1666.
(8) I. Elphimoff-Felkin et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 726.
(9) D. P. Stevenson et J. H. Morgan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 2773.
(10) M. Julia, M. Maumy et L. Mion, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2641.
(11) T. E. Zalesskaya, O. A. Nietsetskaya, *Zhur. Org. Khim.*, 1968, p. 1184.
(12) J. Crouzet et L. Giral, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4842.

(*Laboratoire associé n° 82,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Influence de la nature de l'agent d'hydrogénation sur la synthèse asymétrique d'amines à partir de bases de Schiff.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Charles, Henri Christol, David L. Dull** et **Guy Solladie**, transmise par M. Max Mousseron.

L'hydrogénation par le diborane des bases de Schiff formées à partir d'α-phénétylamine et de cétones portant deux groupes alkyles différents présente une induction asymétrique supérieure à celle que l'on observe en réduisant par $LiAlH_4$. Le phénomène est particulièrement net lorsque les groupes alkyles de la cétone diffèrent beaucoup par leur encombrement stérique.

Nous avons déjà montré que la synthèse asymétrique de l'amino-1 spiro-[4.4] nonane, réalisée par l'intermédiaire d'une base de Schiff, donne un rendement optique de 60 % (1). Ce résultat nous a incités à aborder l'étude systématique des facteurs intervenant dans cette synthèse qui comporte les étapes suivantes :



formation de la base de Schiff par condensation de la cétone et de l'α-phénétylamine en présence d'acide paratoluène sulfonique, hydrogénation de la base 2 au cours de laquelle se fait l'induction asymétrique, débenzylation de l'amine secondaire 3 sur catalyseur au palladium conduisant à l'amine primaire 4.

On dispose de deux méthodes pour étudier l'induction asymétrique :

1° la base 2 formée à partir de l'α-phénétylamine racémique conduit, par hydrogénation, à un mélange des deux diastéréoisomères racémiques de l'amine secondaire 3 dont on détermine la composition, par exemple par R. M. N.;

2° la base 2 obtenue à partir d'une α-phénétylamine optiquement active conduit, par hydrogénation puis débenzylation, à un mélange d'amines 4 énantiomères dont le pouvoir rotatoire permet de calculer le rendement optique.

Ce sont les résultats fournis par la première méthode que nous rapportons dans cette Note.

Parmi les facteurs qui peuvent influer sur l'induction asymétrique, nous avons étudié l'effet de l'encombrement stérique du groupe R de la méthylcétone de départ et le rôle de l'agent d'hydrogénation de la base.

Nous avons choisi comme substrats des méthylcétones qui, donc, possèdent une liberté rotationnelle plus grande que la spiro-[4.4] nonanone-1 utilisée dans l'expérience précédemment citée. Ces cétones donnent, avec l'α-phénétylamine une base de Schiff qui se présente sous la forme d'un seul isomère dans les cas où R = *t*-Bu ou d'un mélange des deux isomères dont l'un est très prépondérant dans les autres cas : R = Et, *i*PR, Φ. Sur la base des données R. M. N. et en accord avec les résultats de la littérature [(2), (3)], c'est l'isomère possédant les groupes R et phénétyle anti qui est obtenu préférentiellement. Son identification repose sur la position du signal du méthyle vinylique qui résonne à un champ plus fort pour l'isomère anti que pour l'isomère syn. Dans le premier cas, en effet, le méthyle est en syn par rapport au groupe phénétyle et se trouve dans le cône de blindage du noyau aromatique. L'intégration des deux singulets correspondant à ce méthyle donne le pourcentage des stéréoisomères (tableau I). Le signal plus complexe du proton benzylique (du groupe phénétyle) se prête moins bien aux mêmes déterminations mais fournit des résultats pratiquement identiques.

TABLEAU I.

Obtention et caractérisation des bases de Schiff $\underset{CH_3}{\overset{R}{}}\!\!>C=N-CH<\!\!\underset{\Phi}{\overset{CH_3}{}}$

R.	Rdt (%) en base de Schiff.	Isomère syn (*) δ.10⁶ CH₃.	Isomère anti (*) δ.10⁶ CH₃.	% isomère anti.
C_2H_5	74	1,95	1,74	81
$(CH_3)_2CH$	80	1,87	1,72	90
$(CH_3)_3C$	55	–	1,73	100
Φ	46	2,25	2,13	89

(*) Appareil « Varian » A 60, solvant CCl_4, référence interne T. M. S.

L'hydrogénation de ces bases de Schiff a été réalisée dans le diméthoxyéthane (DME) par $LiAlH_4$ et par le diborane. La réaction avec l'aluminohydrure de lithium est plus lente (20 h à 95°) qu'avec le diborane (1 h à température ambiante). L'induction asymétrique au cours de la réduction peut être calculée par R. M. N. Les deux amines diastéréoisomères 3 : A et B, obtenues en mélange, donnent des signaux R. M. N. assez distincts pour qu'on puisse évaluer leurs pourcentages respectifs. Ainsi pour l'amine 3, R = *t*-Bu, on observe deux singulets à 0,8 et $0{,}9.10^{-6}$ pour les protons du groupe tertiobutyle; pour 3, R = *i*Pr, les signaux les mieux séparés sont les deux quadruplets correspondant au proton benzylique centrés respectivement à 3,81 et $3{,}84.10^{-6}$; de même pour 3, R = Et, les deux quadruplets à 3,83 et $3{,}86.10^{-6}$ du proton benzylique, sont caractéristiques des deux diastéréoisomères; enfin, pour 3, R = Φ qui est constitué par un mélange de composés *dl* et méso, les deux méthyles donnent un doublet à $1{,}20.10^{-6}$ pour l'un des diastéréoisomères et

à $1,29.10^{-6}$ pour l'autre. Le tableau II rassemble les résultats que nous avons obtenus dans les deux réactions d'hydrogénation. Les pourcentages des deux diastéréoisomères formés représentent la moyenne des valeurs obtenues à partir de plusieurs expériences; bien que la précision ne soit pas toujours excellente à cause du chevauchement de certains signaux, on observe une variation très nette de l'induction asymétrique au cours de ces hydrogénations. On remarquera, dans le tableau II, que l'hydrogénation donne toujours de façon prépondérante le même diastéréoisomère, quelque soit l'agent hydrogénant utilisé. Il apparaît, en outre, très nettement qu'en utilisant le diborane l'induction asymétrique est d'autant plus forte que les groupes CH_3 et R de la cétone initiale présentent des encombrements stériques différents; par contre, l'utilisation de $LiAlH_4$ donne une induction asymétrique pratiquement invariable. Il faut noter que la littérature donne un exemple d'hydrogénation asymétrique de la base 2, R = Φ préparée à partir de l'α-phénétylamine optiquement active et de l'acétophénone; l'hydrogénation réalisée dans le tétrahydrofuranne par $LiAlH_4$ est décrite comme donnant un rendement de 40 % et conduit, après débenzylation, à une amine à 58 % de pureté optique. Il ne nous a pas été possible, en opérant dans le DME, de reproduire ces résultats.

TABLEAU II.

Hydrogénations des bases de Schiff : 2 → 3 (A + B).

	Hydrogénation par $LiAlH_4$.		Hydrogénation par diborane.	
R.	Rdt (%).	A (%)/B (%).	Rdt (%).	A (%)/B (%).
C_2H_5	73	54/46	50	60/40
$(CH_3)_2CH$	80	56/44	92	70/30
$(CH_3)_3C$	80	52/48	87	80/20
Φ	20	60/40	41	73/27

Nous poursuivons ces études en préparant les amines secondaires 3 à partir d'une α-phénétylamine optiquement active. Après débenzylation et obtention des amines 4, nous pourrons connaître leur pureté optique, donc préciser de cette manière l'induction asymétrique de la synthèse.

(*) Séance du 30 juin 1969.

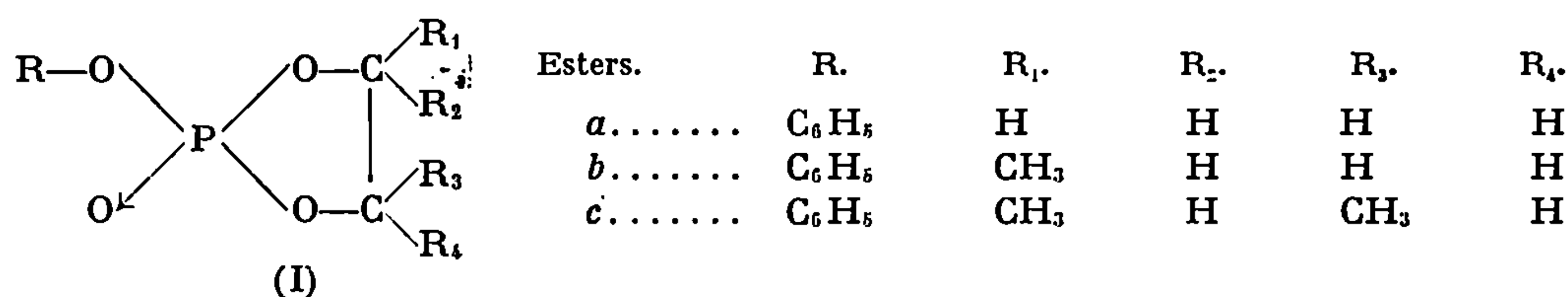
(1) H. CHRISTOL, D. DUVAL et G. SOLLADIE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4151.
(2) D. WURMB-GERLICH, F. VÖGTLE, A. MANNSCHRECK et H. A. STAAB, *Liebigs Ann. Chem.*, 708, 1967, p. 36.
(3) G. J. KARABATSOS, R. A. TALLER et F. M. VANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2327.
(4) C. G. OVERBERGER, N. P. MARULLO et R. G. HISKEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 1374.

(*Laboratoire de Chimie organique, École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École Normale, 34-Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'aniline, de la triméthylamine et de la pyridine sur quelques oxo-2 phénoxy-2 dioxaphospholanes-1.2.3.* Note (*) de Mme **Monique Revel**, Mlle **Marie-Thérèse Boisdon** et M. **Jacques Navech**, transmise par M. Max Mousseron.

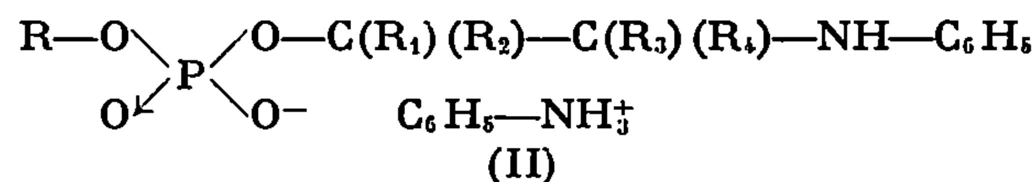
L'action des trois bases azotées précédentes sur les oxo-2 phénoxy-2 dioxaphospholanes-1.3.2 semble procéder d'un mécanisme SN_2 : l'attaque nucléophile aurait lieu, soit sur un carbone endocyclique, soit sur un carbone exocyclique. L'orientation de cette attaque paraît être en relation avec la présence ou l'absence de substituants sur le cycle.

Poursuivant notre étude de l'action d'agents nucléophiles sur le cycle dioxaphospholane-1.3.2 dans la série des dérivés de l'acide orthophosphorique [(1), (2), (3)], nous avons fait réagir l'aniline, la triméthylamine et la pyridine sur quelques oxo-2 phénoxy-2 dioxaphospholanes-1.3.2 [(I *a*), (I *b*) et (I *c*)].



Esters.	R.	R_1.	R_2.	R_3.	R_4.
a.......	C_6H_5	H	H	H	H
b.......	C_6H_5	CH_3	H	H	H
c.......	C_6H_5	CH_3	H	CH_3	H

Nous avions déjà réalisé l'action de l'aniline sur l'oxo-2 éthoxy-2 dioxaphospholane-1.3.2 (I, $R = C_2H_5$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$) (1) : la réaction était effectuée en l'absence de solvant et nous obtenions l'éthyl (anilino-2 éthyl) phosphate d'anilinium (II, $R = C_2H_5$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$).



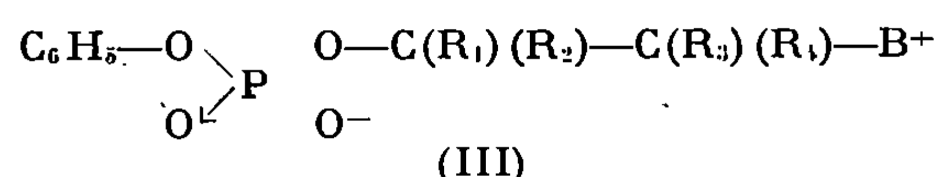
Une réaction analogue de l'aniline sans solvant sur l'ester cyclique (I *b*) conduit également à un phosphate d'anilinium (II) ($R = C_6H_5$, $R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = CH_3$). Ce composé est recristallisé dans l'alcool. Une étude par spectrographie infrarouge montre bien une bande de vibration de valence NH à 3 322 cm^{-1} et une bande correspondant au groupement $\overset{+}{N}H$ vers 2 600 cm^{-1}. Le spectre de résonance magnétique protonique confirme la présence de trois groupements phényliques par molécule et la position du méthyle en 2 sur le groupement amino-éthylique (absence de couplage avec le phosphore); F 146°C; $\delta^{31}P = + 7,7$ millionièmes (comptés positivement vers les champs forts; solvant, DMSO; référence, PO_4H_3 85 %).

Analyse : $C_{21}H_{25}N_2O_4P$, calculé %, C 63,0; H 6,25; N 7,0; P 7,57; trouvé %, C 62,46; H 6,25; N 7,11; P 7,73.

L'action de l'aniline sur le dioxaphospholane (I *a*) en solution benzénique conduit à un phosphate d'anilinium analogue (II) ($R = C_6H_5$, $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$), recristallisé dans l'alcool, dont la structure est également confirmée par résonance magnétique protonique et par spectrographie infrarouge; F 112°C; $\delta^{31}P = +6,85$ millionièmes (solvant, DMSO).

Analyse : $C_{20}H_{25}N_2O_4P$, calculé %, C 59,66; H 6,35; N 7,73; P 8,56; trouvé %, C 60,20; H 6,26; N 7,14; P 8,68.

L'action de l'aniline sur l'ester cyclique (I *b*) en solution benzénique permet d'obtenir un phosphate d'aminoéthanol (III) ($R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = CH_3$, B = aniline), ce composé peu soluble dans le benzène précipite, empêchant la fixation d'une deuxième molécule d'aniline.



Ce composé est recristallisé dans l'alcool; une étude par spectrographie infrarouge montre encore la présence du groupement NH^+; la bande correspondant à la vibration de valence du groupement NH vers 3 300 cm^{-1} n'apparaît plus. Le spectre de résonance magnétique protonique montre qu'il n'existe que deux groupements phényliques; le méthyle est encore en 2; F 163°C; $\delta^{31}P = +7,4$ millionièmes (solvant, DMSO).

Analyse : $C_{15}H_{18}NO_4P$, calculé %, N 4,56; P 10,09; trouvé %, N 4,41; P 9,65.

Des composés analogues (III) sont obtenus par action en solution benzénique de la triméthylamine sur l'ester (I *b*) et de la pyridine sur (I *a*) et (I *b*).

Phosphate monophénylique et mono (N-triméthylamino-2 propylique) [(III), $R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = CH_3$, B = triméthylamine]; F 240°C; $\delta^{31}P = +6,85$ millionièmes (solvant, DMSO).

Analyse : $C_{12}H_{20}NO_4P$, calculé %, N 5,13; P 11,35; trouvé %, N 5,28; P 11,70.

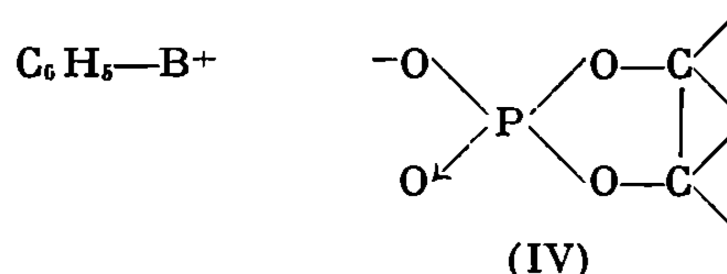
Phosphate monophénylique et mono (pyridino-2 éthylique) [(III), $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$, B = pyridine]; F 164°C; $\delta^{31}P = +5,7$ millionièmes (solvant, eau).

Analyse : $C_{13}H_{14}NO_4P$, calculé %, N 5,01; P 11,11; trouvé %, N 4,63; P 11,35.

Phosphate monophénylique et mono (pyridino-2 propylique) [(III), $R_1 = R_2 = R_3 = H$, $R_4 = CH_3$, B = pyridine]; P = + 7,1 millionièmes (solvant, benzène).

Analyse : $C_{14}H_{16}NO_4P$, calculé %, N 4,77; P 10,58; trouvé %, N 4,73; P 10,95.

Il faut noter que l'action de la triméthylamine et celle de la pyridine sur le dioxaphospholane (I *c*) n'ont pas permis d'obtenir un phosphate d'aminoéthanol (III). Par contre, nous avons mis en évidence dans le mélange réactionnel, par résonance magnétique de ^{31}P, la présence d'un composé non encore isolé ($\delta = -14$ millionièmes dans les deux cas). Des composés dont le déplacement chimique est sensiblement identique (entre — 14 et — 16) ont été également décelés dans le mélange réactionnel résultant de l'action de l'aniline sur les hétérocycles (I *b*) et (I *c*) et de la triméthylamine et de la pyridine sur (I *b*). Le déplacement chimique de ces différents composés donne à penser que leur structure est celle du phosphate (IV) : en effet, le déplacement chimique de l'oxo-2 hydroxy-2 dioxaphospholane-1.3.2 [(I), $R = R_1 = R_3 = H$, $R_2 = R_4 = C_6H_5$] préparé suivant la méthode d'Ukita ([4]) est de — 16 millionièmes.



(IV)

Comme dans le cas de la diméthylamine ([3]), l'action de l'aniline et de la pyridine sur l'oxo-2 phénoxy-2 dioxaphospholane-1.3.2 (I *a*) semble conduire uniquement à un phosphate d'aminoéthanol (II) ou (III) : la réaction prépondérante procède donc d'un mécanisme SN_2. L'introduction d'un substituant méthyle sur le cycle paraît rendre cette réaction moins facile par suite d'un effet, soit inductif, soit stérique, et la met en compétition avec une autre réaction SN_2 sur un carbone exocyclique. La présence de deux groupements méthyliques rendrait même cette nouvelle réaction prépondérante, ce qui est en accord avec l'hypothèse précédente. Cette hypothèse est néanmoins mise en défaut par la position en 2 du méthyle dans les phosphates (II) et (III) obtenus à partir de l'ester (I *b*) : en effet, l'attaque devrait avoir lieu sur le carbone le plus hydrogéné car il est alors le plus électrophile et nous devrions obtenir un phosphate d'aminoéthanol possédant un méthyle en 1.

Enfin, il semblerait que les bases considérées ici ne donnent jamais d'attaque nucléophile sur le phosphore comme dans le cas de la diméthylamine : ceci s'explique par le fait que ce sont, soit des bases tertiaires, soit des bases faibles.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) J. Navech, M. Revel, J. P. Vives et A. Munoz, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 224.
(2) M. Revel, J. Navech, A. Munoz et J. P. Vives, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2445.
(3) M. Revel et J. Navech, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 121.
(4) T. Ukita, K. Nagasawa et M. Irie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1373.

(*Laboratoire de Chimie physique II,*
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure de l'enthalpie de dévitrification de l'anorthite synthétique.* Note (*) de M. **Albert Ferrier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une préparation synthétique de $CaAl_2Si_2O_8$ a été étudiée au moyen de la calorimétrie de dissolution dans un mélange d'acides à 353° K. La chaleur de dissolution de la forme vitreuse et celle de la forme cristallisée ont été déterminées avec une précision respective de 1 et 0,5 %. On en déduit que l'enthalpie de dévitrification de l'anorthite est de — 103 ± 9 kJ/mole.

A la suite des résultats obtenus sur le diopside [(1), (2)], nous avons entrepris une étude analogue sur l'anorthite $CaAl_2Si_2O_8$, dénommé aussi feldspath calcique. Ce tectosilicate présente un point de fusion congruent dans le système ternaire chaux, alumine, silice et il peut être obtenu au laboratoire sous la forme vitreuse et sous la forme recristallisée.

Notre préparation synthétique a été élaborée en creuset de platine à l'air, par fusion et brassage à 2 000°K d'oxydes préalablement broyés et mélangés selon les proportions stœchiométriques. La forme vitreuse a été obtenue par trempe du silicate liquide dans de l'eau distillée; la forme cristallisée a été préparée par cuisson du verre entre 1600 et 1800°K. Après broyage, les deux produits étaient constitués de fragments d'une taille bien supérieure au micron et la qualité de chaque variété a été examinée au microscope en lumière polarisée et vérifiée par diffraction de rayons X.

Le produit trempé était exempt de cristaux et son diagramme X était caractéristique d'un corps vitreux; la perte au feu de ce produit était indécelable à 1800°K (< 0,05 %).

Le produit calciné, constitué uniquement de cristaux, présentait les raies de diffraction X de l'anorthite répertoriées dans la fiche A. S. T. M. n° 12301, ces raies étant fines.

Les deux formes de $CaAl_2Si_2O_8$ ont été étudiées au moyen d'un calorimètre déjà décrit (3), en dissolvant à chaque mesure 0,2000 g de produit dans 700,0 ± 0,5 g d'une solution définie par les fractions pondérales suivantes :

$$H_2O = 75{,}0\ \%,$$
$$HCl = 20{,}0\ \%,$$
$$HF = 5{,}0\ \%.$$

Les élévations de température étaient de l'ordre de 0,08°C; les corrections appliquées aux valeurs brutes d'observation étaient inférieures à 1 % et l'effet de l'état de fractionnement des échantillons est ici négligeable, tout comme pour l'étude du diopside [1]. Les mesures sur la variété vitreuse et celles sur la variété cristallisée ont été prises alternativement et entrecoupées d'étalonnages électriques internes par effet Joule. Il a été pratiqué six dissolutions sur les cristaux, mais la dispersion des résultats s'avérant plus grande pour la variété vitreuse, ce dernier produit a fait l'objet de dix dissolutions. Les résultats de toutes nos mesures sont rapportés dans le tableau. L'incertitude estimée statistiquement, au seuil de probabilité 0,95, est de 30 J/g pour la chaleur moyenne de dissolution du verre et de 13 J/g pour la chaleur moyenne de dissolution des cristaux, ce qui représente respectivement une précision de ± 1 et ± 0,5 %.

TABLEAU

Chaleur de dissolution, à 353°K, *de* $CaAl_2Si_2O_8$ *dans* 75,0 % H_2O, 20,0 % HCl et 5,0 % HF.

Joules par gramme.

	Verre.		Cristal.
	3 018		2 648
	3 046		2 649
	3 092		2 654
	2 973		2 670
	3 014		2 635
	3 035		2 638
	3 038		
	3 043	Moyenne :	2 649
	2 952		
	2 969		
Moyenne :	3 018		

Toutes les mesures ayant été prises dans des conditions opératoires identiques, l'enthalpie de dévitrification de l'anorthite se déduit directement de la différence entre la chaleur de dissolution de la variété vitreuse et la chaleur de dissolution de la variété cristallisée. On trouve au niveau de probabilité 0,95, pour 1 mole de $CaAl_2Si_2O_8$, à 353°K :

$$H_{verre} - H_{cristal} = -103 \pm 9\,\text{kJ}.$$

Cette différence d'enthalpie est notablement plus grande que celle proposée par Kracek et Neuvonen [4] : — 73 kJ. Il faut souligner qu'une valeur fausse par défaut pourrait être obtenue à partir d'échantillons imparfaitement vitreux ou insuffisamment cristallisés, mais nous ne connaissons pas d'effet susceptible d'introduire une erreur par excès. On peut aussi rapprocher nos présents résultats sur l'anorthite de ceux précédemment publiés sur le diopside [1] : — 93 ± 2,4 kJ.

De nos résultats, il est donc possible de conclure que l'enthalpie de dévitrification de l'anorthite et celle du diopside ne sont pas très différentes, bien que le diopside soit un inosilicate (structure en chaînes) et que l'anorthite soit un tectosilicate (structure tridimensionnelle).

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) A. Ferrier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 161.
(2) A. Ferrier, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 101.
(3) A. Ferrier, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5337.
(4) F. C. Kracek et K. J. Neuvonen, *Amer. J. Sci.*, Bowen vol 250 A, 1952, p. 293.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie, 78-Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Absorption ultrasonore résultant de la présence de molécules de dihydroxybenzène au voisinage d'une chaîne de polyméthacrylate de méthyle.* Note (*) de M. **Christian Tondre**, transmise par M. Georges Champetier.

La présence de faibles quantités de dérivés dihydroxylés du benzène dans les solutions de polyméthacrylate de méthyle, produit une absorption ultrasonore supplémentaire. Celle-ci est compatible avec un processus à un ou deux temps de relaxation suivant la concentration de l'impureté. La seconde relaxation est interprétée comme une dimérisation des molécules de dihydroxybenzène, se produisant au voisinage de la chaîne macromoléculaire.

La solubilité de l'hydroquinone dans le benzène ou dans le toluène, qui est de l'ordre de 30 à 35.10^{-5} g/cm³ à 25°C, augmente de façon notable lorsque le solvant contient du polyméthacrylate de méthyle : elle est multipliée par 3 lorsque la solution contient 4.10^{-2} g/cm³ de ce polymère.

Des mesures d'absorption ultrasonore effectuées à 25°C à l'aide d'une méthode interférométrique [1], ont montré une augmentation considérable de l'absorption due à la présence de l'hydroquinone. Nous avons vérifié qu'une solution saturée d'hydroquinone dans le toluène à 25°C ne donne lieu à aucune augmentation de l'absorption par rapport au toluène pur. Sur la figure 1 on a porté la quantité α/N^2 (où α est le coefficient d'absorption) en fonction de la fréquence N exprimée en mégahertz, pour une solution de polyméthacrylate de méthyle à la concentration de 2.10^{-2} g/cm³ dans le toluène (+), et pour une solution identique additionnée de $0,05.10^{-2}$ g/cm³ d'hydroquinone (○).

La figure 2 représente, en fonction de la fréquence, la différence $\Delta(\alpha/N^2)$ des α/N^2 résultant des deux courbes précédentes. Sur la même figure on a tracé une courbe à un temps de relaxation, donc de la forme $A/1+4\pi^2N^2\tau^2$ avec $4\pi^2\tau^2=(1/N_R)^2$, où A et N_R sont respectivement l'amplitude et la fréquence de relaxation.

Avant de préciser ces résultats, notons la faible concentration en hydroquinone suffisante pour provoquer une augmentation importante de l'absorption ultrasonore, ce qui montre à quel point la technique employée est sensible à la présence de certaines impuretés.

Nous avons fait les observations suivantes :

a. Si l'on remplace le polyméthacrylate de méthyle par de l'isobutyrate de méthyle qui peut être considéré comme l'équivalent d'un élément monomérique de la chaîne, l'hydroquinone se dissout de la même façon, mais ne donne pas lieu à une augmentation de l'absorption. Il faut donc

distinguer deux processus : 1° un processus de dissolution, vraisemblablement rendu possible par la formation de liaisons hydrogène entre les fonctions esters de la chaîne de polyméthacrylate (ou des molécules d'isobutyrate de méthyle dans le cas ci-dessus); ce processus ne donne pas de contribution à l'absorption dans le domaine de fréquence étudié; 2° un processus responsable de l'augmentation d'absorption, qui semble lié au caractère macromoléculaire de la solution.

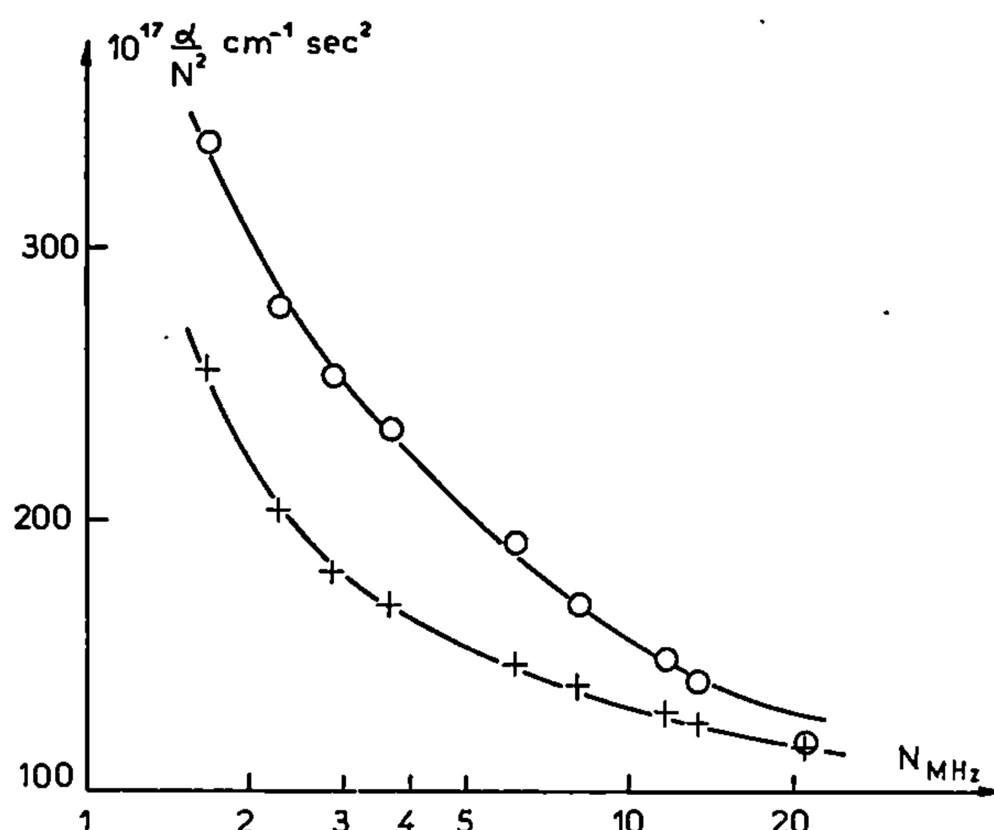


Fig. 1.

On a ainsi constaté, en mesurant l'absorption à 2,84 MHz que les solutions de polyacrylate de méthyle présentent une augmentation d'absorption analogue à celle du polyméthacrylate de méthyle. Au contraire, la présence de polystyrène, qui ne contient pas de fonctions esters, ne conduit pas à cet effet et ne permet d'ailleurs pas une dissolution de l'hydroquinone supérieure à celle du solvant pur.

b. Si l'on remplace l'hydroquinone par du phénol dans les mêmes proportions, l'effet est inexistant. Par contre, la résorcine et la pyrocatéchine donnent lieu à une augmentation d'absorption, bien que moindre pour la pyrocatéchine, ce qui s'explique par l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans ce dernier produit ([2]). Ces constatations semblent indiquer que l'absorption supplémentaire est liée à la présence des deux fonctions hydroxyles.

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN POLYMÈRE ET EN MOLÉCULES DE DIHYDROXYBENZÈNE. — *a.* Il apparaît que la concentration en polymère, que nous avons fait varier entre 2 et 6.10^{-2} g/cm³, est un facteur secondaire, qui affecte très peu la fréquence de relaxation et faiblement l'amplitude (sensiblement proportionnelle à $1/\sqrt{C}$ dans le domaine de concentration étudié).

b. Par contre, l'effet de la concentration en dihydroxybenzène est important à la fois sur le temps de relaxation et sur l'amplitude; lorsque la concentration atteint et dépasse $0,1.10^{-2}$ g/cm^3, il est nécessaire d'introduire une autre relaxation de fréquence plus basse pour rendre compte des résultats. Nous ne considérerons dans ce qui suit, que les données concernant la relaxation déjà présente aux faibles concentrations en dihydroxybenzène.

Les variations du temps de relaxation et de l'amplitude avec la concentration en dihydroxybenzène sont compatibles avec celles

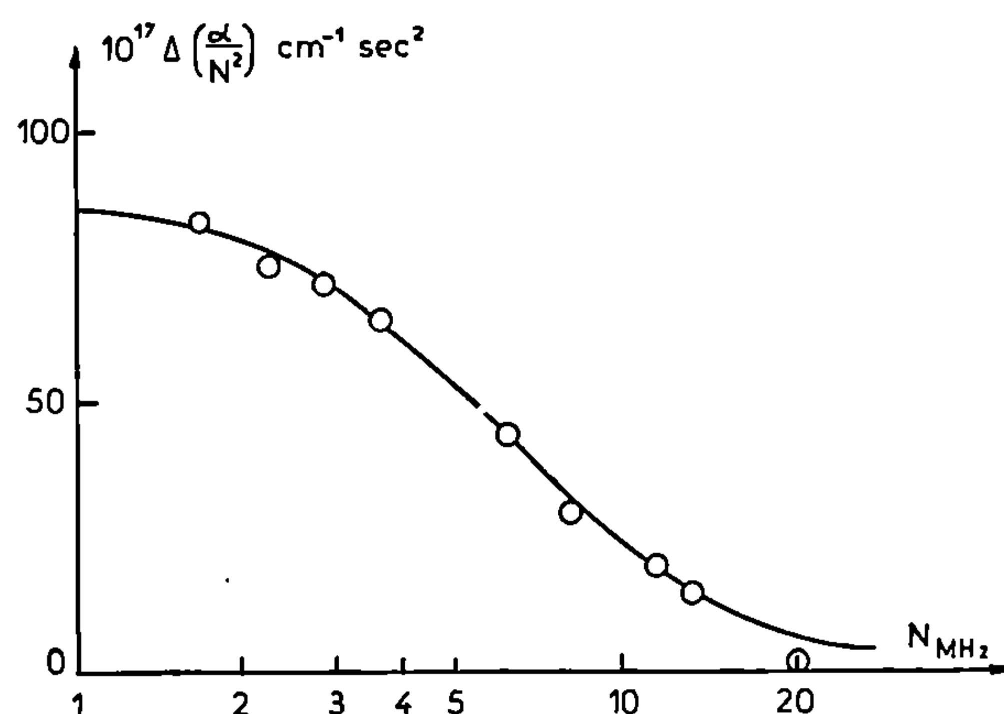


Fig. 2.

que l'on connaît [(3), (4)] pour un processus de dimérisation. Cette dimérisation se ferait au voisinage de la chaîne macromoléculaire, les molécules de dihydroxybenzène pouvant ou non rester liées à celle-ci par une de leurs fonctions hydroxyles, l'autre fonction donnant lieu à la dimérisation par liaison hydrogène avec une autre molécule de dihydroxybenzène.

A partir des expressions classiques du temps de relaxation et de l'amplitude de relaxation, et en négligeant le changement de volume, nous avons trouvé un changement d'enthalpie ΔH de l'ordre de — 8 kcal/mole, ce qui conduit à penser qu'il y a deux liaisons hydrogène par mole de dimère (5).

L'augmentation considérable de l'absorption ultrasonore apparaît donc comme étant due à l'interaction des molécules de dihydroxybenzène se trouvant dans le voisinage immédiat de la chaîne de polyméthacrylate de méthyle ou liées à cette dernière, par liaison hydrogène.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) R. Cerf, *Acustica*, 13, n° 6, 1963, p. 417.

(2) L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3e éd., Cornell University Press, Ithaca, N. Y.

(3) M. Eigen et L. de Maeyer, *Technique of Organic Chemistry*, VIII, part II, S. L. Friess, E. S. Lewis et A. Weissenberger Éd., Interscience Publishers Inc., New York, N. Y., 1963.

(4) G. G. Hammes et H. O. Spivey, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 1621.

(5) G. C. Pimentel et A. L. Mc Clellan, *The Hydrogen Bond*, Reinhold Publishing Corp., New York, N. Y., 1960.

(C. N. R. S.,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,* 67-*Strasbourg, Bas-Rhin.)*

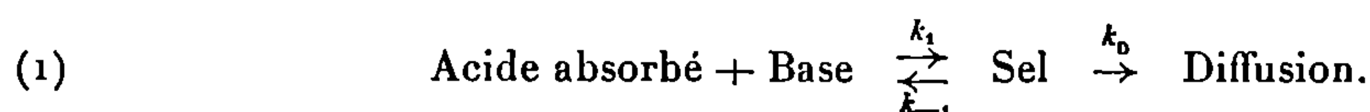
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Interprétation du rôle de la pression dans la vitesse d'attaque de l'urée solide par l'acide nitrique liquide concentré.* Note (*) de MM. MICHEL LOUIS BERNARD et PIERRE JOULAIN, présentée par M. Paul Laffitte.

On expose une interprétation de l'influence de la pression sur la vitesse de réaction du système hétérogène urée-acide nitrique. La vitesse d'ablation serait contrôlée par la vitesse de réaction de l'acide adsorbé à la surface de l'urée, en équilibre avec sa vapeur.

Les travaux effectués jusqu'à ce jour sur l'étude de l'ablation liquide-solide en réacteur à lit fixe ont fait l'objet de plusieurs Notes [(1) à (6)]. L'ensemble des phénomènes obtenus, tant en fonction du nombre de Reynolds [(2) à (4)] que de la pression (6) peut être interprété en postulant l'existence d'une couche d'acide nitrique adsorbé à la surface du solide, en équilibre avec sa vapeur, cet équilibre introduisant une relation entre la pression et la température dans l'interface réactionnel.

La réaction à l'interface s'effectue entre l'acide adsorbé et le solide, à une température T qui peut varier ou non avec la pression.

1. PREMIÈRE APPROXIMATION : *La réaction interfaciale s'effectue à une température stationnaire indépendante de la pression.* — La réaction s'écrit :



$$\text{(1)} \qquad \text{Acide absorbé} + \text{Base} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \text{Sel} \overset{k_D}{\rightarrow} \text{Diffusion.}$$

L'équation du régime stationnaire donne

$$\text{(2)} \qquad k_1 C_A \,\text{ads}\, C_B^p = k_{-1} C_S^p + k_D C_S^p.$$

Si, d'autre part, l'équilibre d'adsorption est réalisé, la concentration en acide adsorbé, C_A ads, s'exprime alors en fonction de la concentration en acide adsorbé lorsque le recouvrement est complet C_A^0 ads, de la pression P, du coefficient d'adsorption b et de la fraction de surface non recouverte par le sel $(1 - C_S^p)$

$$\text{(3)} \qquad C_A \,\text{ads} = C_A^0 \,\text{ads} (1 - C_S^p) \frac{bP}{1 + bP}.$$

La combinaison des relations (2) et (3) permet d'exprimer la concentration en sel à la paroi C_S^p, d'où la vitesse d'ablation

$$\text{(4)} \qquad \left\{ \frac{V_B \rho_B}{M_B} = k_D C_S^p = \frac{k_D k_1 C_A^0 \,\text{ads}\, (1 - C_S^p)\, C_B^p \dfrac{bP}{1 + bP}}{k_{-1} + k_D + k_1 C_B^p C_A^0 \,\text{ads} \dfrac{bP}{1 + bP}} \right.$$

qui se réduit pour le régime diffusionnel à l'expression

$$\frac{V_B \rho_B}{M_B} = k_D \tag{5}$$

(la vitesse d'ablation est indépendante de la pression et dépend uniquement des caractéristiques de l'écoulement) et pour le domaine cinétique à l'expression

$$\frac{V_B \rho_B}{M_B} = k_1 C_B^p C_A^0 \,\text{ads} \frac{bP}{1 + bP} \tag{6}$$

(la vitesse d'ablation est indépendant des caractéristiques de l'écoulement, mais dépend de la pression).

Dans ce dernier domaine en particulier, cette expression rend bien compte des résultats expérimentaux observés, qui vérifient sensiblement la loi

$$V_B = \frac{A_0 P}{1 + B_0 P} \quad (6). \tag{7}$$

2. Deuxième approximation : *La réaction interfaciale s'effectue à une température dépendant de la pression.* — En fait, l'expérience montre que la température à la paroi (donc la température de réaction) n'est pas constante quand la pression varie.

La relation entre la pression et la température à utiliser est celle observée [6] :

— pour $1 \leqq P \leqq 15$ bars,

$$\log_{10} P = a_1 + \frac{b_1}{T}, \tag{7}$$

P*mm* de Hg, T°K, $a_1 = 33{,}5$ et $b = -1{,}1.10^4$; pour P $15 >$ bars; $T \simeq \text{Cte} \simeq 373$°K.

Dans le régime cinétique [équation (6)] la constante de vitesse k_1 et le coefficient d'adsorption b, dépendent alors de la température et peuvent s'écrire :

$$\left\{\begin{array}{l} k_1 = k_1^0 \, e^{-\frac{E_{act}}{RT}}, \\ b = b_0 \, e^{+\frac{\Delta E}{RT}}, \end{array}\right. \tag{8}$$

avec :

k_1^0 et b_0 ,constantes;

E_{act}, énergie d'activation de la réaction acide-base;

ΔE, énergie d'adsorption de l'acide.

D'autre part, pour $1 \leqq P \leqq 15$ bars, la température de la zone réactionnelle est reliée à la pression par l'expression (7), ce qui nous permet

d'expliciter k_1 et b en fonction de P :

$$(9) \qquad \begin{cases} k_1 = k_1^0 K_1 P^{+\alpha}, \\ b = b^0 K_2 P^{-\beta}, \end{cases}$$

avec

$$\alpha = m \frac{E_{act}}{R b_1}, \qquad \beta = m \frac{\Delta E}{R b_1} \qquad (m = 0{,}434)$$

et nous donne en portant (9) dans (6)

$$(10) \qquad \frac{V_B \rho_B}{E_B} = \frac{A' P^{(1+\alpha-\beta)}}{1 + B' P^{(1-\beta)}},$$

équation analogue à l'expression obtenue expérimentalement ([6])

$$(11) \qquad V_B = \frac{A P^{0,88}}{1 + B P^{0,8}},$$

d'où l'on tire

$$\alpha = +0{,}08 \quad \text{et} \quad \beta = 0{,}2.$$

Compte tenu de la valeur expérimentale de b_1, on obtient pour valeur de l'énergie d'activation de la réaction acide-base 4 000 cal/mole et pour celle de l'énergie d'adsorption de l'acide nitrique sur l'urée 10 000 cal/mole, valeur sensiblement plus grande que la chaleur de condensation de l'acide nitrique pur 7 500 cal/mole ([8]), ce qui est un accord avec la théorie de l'adsorption [([9]), ([10])].

— Au-delà de 15 bars, on observe que la température de l'interface réactionnel est pratiquement fixée à T = 373°K. La vitesse d'ablation est alors donnée par l'expression (6). V_B tend vers une limite quand P devient très grande. Ceci est conforme aux résultats observés selon lesquels la vitesse d'ablation devient constante, aux erreurs d'expérience près, aux fortes pressions.

— *En conclusion*, l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus, tant en fonction de l'écoulement que de la pression, peut s'interpréter par l'existence d'une couche d'acide adsorbé à la surface du solide.

Cette interprétation est semi-théorique puisque les relations pression-température introduites dans la seconde approximation résultent de déterminations purement expérimentales. Toutefois, il est probable que, étant donné leur forme, ces relations soient introduites par un équilibre monovariant dans la surface, équilibre qui changerait de nature pour un taux de recouvrement de la surface égal ou voisin de l'unité.

Cette hypothèse fera l'objet de développements ultérieurs.

(*) Séance du 23 juin 1969.

([1]) M. L. Bernard, M. Auzanneau et P. Joulain, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1754.

([2]) M. L. Bernard, M. Auzanneau et P. Joulain, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1837.

(3) M. L. Bernard, P. Joulain et M. Auzanneau, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 269.
(4) M. L. Bernard, M. Auzanneau et P. Joulain, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 998.
(5) M. L. Bernard, P. Joulain et M. Auzanneau, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1188.
(6) P. Joulain, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2057.
(7) M. L. Bernard, *Entropie*, n° 22, 1968, p. 39-47.
(8) B. Kit et S. Evered, *Rocket Propellant Handbook*, The Mac Millan Company, New-York, 1960, chap. 13, p. 153.
(9) E. K. Rideal, *An introduction to Surface Chemistry*, Cambridge University Press, 1930, chap. V, » 11, p. 234.
(10) J. J. Bikerman, *Surface Chemistry, theory and applications*, Academic Press Inc., New-York, 1958, chap. III, p. 214.

(Laboratoire de Chimie physique
de la Combustion,
E. R. A. au C. N. R. S.,
n° 160,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Méthode électrochimique de détermination des constantes caractéristiques de la cinétique des phénomènes d'adsorption.* Note (*) de Mme ÉLIANE MOMOT, MM. MAURICE BONNEMAY, GUY BRONOËL et DENIS DONIAT, présentée par M. Georges Champetier.

Une équation a été proposée récemment ([1]) pour décrire la cinétique d'un phénomène d'adsorption dans des conditions où les recouvrements sont faibles. Cette équation traduit des effets d'activité de surface et de dissociation. Il est possible de compléter cette expression pour tenir compte d'une éventuelle variation de l'énergie d'activation d'adsorption due par exemple à des interactions intermoléculaires. Dans des conditions, on obtient une équation très générale de la forme

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{kT}{h} CX_0 \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right) \exp\left(\frac{S+\alpha}{X_0}\theta\right), \tag{1}$$

où $d\theta/dt$ est la vitesse de recouvrement, C la pression partielle de l'espèce adsorbable, X_0 la fraction de surface active, W_0 l'énergie initiale d'activation d'adsorption, S le nombre de sites occupés par une molécule, α le coefficient d'interaction, k, T, R et h ont leurs significations habituelles.

L'étude de l'adsorption en milieu électrolytique, peut s'effectuer par l'analyse, à l'aide de l'équation (1), des courbes caractéristiques $d\theta/dt = f(t)$. Cependant, il n'existe actuellement pas de méthode permettant la mesure directe de la grandeur θ. Aussi, lorsque l'espèce adsorbée est oxydo-réductible, est-on généralement conduit à une détermination coulométrique.

Il convient donc d'établir la relation entre la grandeur expérimentale q et le recouvrement de l'électrode θ, défini ici comme le rapport du nombre de sites occupés par les espèces adsorbées au nombre total S_0 de sites existant sur la surface de l'électrode. Si S est le nombre de sites occupés à la suite de l'adsorption d'une molécule (cette adsorption ayant pu donner naissance, par dissociation, à d'autres particules adsorbées) et Z le nombre d'électrons échangés dans l'oxydation ou la réduction de la molécule adsorbée et de ses produits de dissociation, la relation entre q et θ s'écrit

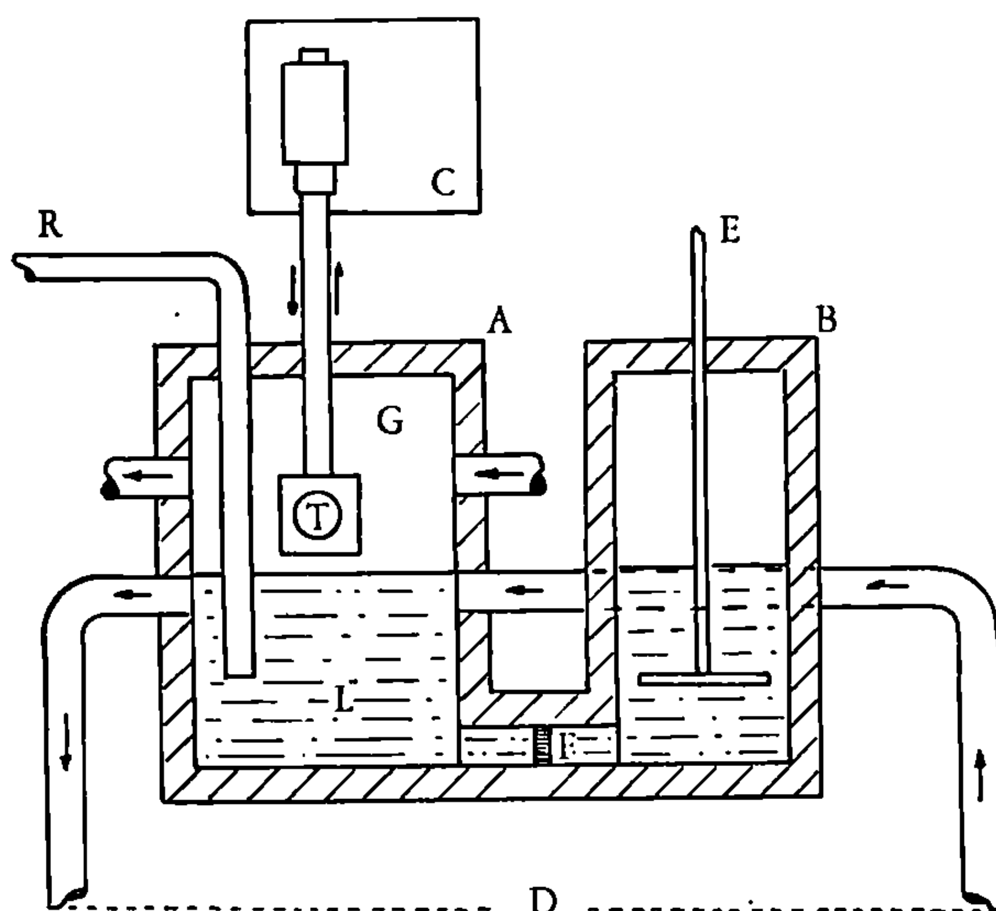
$$\theta = q\frac{NS}{ZFS_0}, \tag{2}$$

où N est le nombre d'Avogadro et F de Faraday.

La quantité q est déterminée de telle manière quelle soit uniquement fonction de l'oxydation ou de la réduction de l'adsorbat.

Souvent, des corrections devront donc être effectuées afin d'éliminer les effets de double couche et de transformation électrochimique de la surface.

Malgré ces corrections, les méthodes généralement utilisées présentent de graves inconvénients. Le plus important parmi ceux-ci découle du fait que l'électrode est polarisée et, donc, peut débiter un courant non négligeable durant toute la période où l'adsorption est supposée se produire. Dans ces conditions, la cinétique globale d'adsorption, c'est-à-dire l'évolution du recouvrement de l'électrode, dépend non seulement des cons-



Cellule d'électrolyse.

A, compartiment anodique; B, compartiment cathodique; C, programmateur; D, circuit d'épuration de l'électrolyte; E, contre-électrode; F, poreux; G, atmosphère gazeuse; L, électrolyte; R, électrode de référence; T, électrode de travail.

tantes caractéristiques des processus élémentaires d'adsorption et de désorption mais aussi de celles caractéristiques du transfert de charge. Il en résulte que la forme des courbes expérimentales caractéristiques de la variation du recouvrement en fonction du temps d'adsorption, qui sont obtenues par ces méthodes, dépend de la valeur des termes globaux de transfert de charge qui dépendent eux-mêmes de la surtension appliquée. Enfin, le passage d'un courant faradique non négligeable, provoque la formation de divers produits de réaction dont l'adsorption sur l'électrode et la réactivité chimique avec l'adsorbat peuvent modifier considérablement la cinétique d'adsorption étudiée. De plus, très souvent la cinétique des transports massiques et, en particulier, de diffusion n'est pas toujours rapide devant celle du phénomène étudié. Aussi, l'analyse des courbes qui rendent compte de l'adsorption implique-t-elle la prise en considération d'un terme caractéristique des processus de diffusion et la nécessité d'une correction qui est le plus souvent malaisée, sinon impossible.

Il était donc indispensable, pour procéder à une étude rigoureuse de l'adsorption, de mettre au point une méthode [(2), (3)] dont le principe est le suivant : Dans une première phase, l'électrode, recouverte d'un film d'électrolyte d'une épaisseur déterminée, est exposée pendant un temps donné t_A à une atmosphère gazeuse contenant les espèces actives (*fig.*). Pendant cette étape, les espèces réagissantes se dissolvent dans le film d'électrolyte et y diffusent pour atteindre la surface du solide sur lequel elles se fixent. Les processus impliqués dans cette étape sont donc : dissolution, diffusion plane linéaire finie, adsorption. Durant cette phase, la consommation électrochimique du réactif n'est pas à prendre en considération; en effet, l'électrode étant alors à l'équilibre, les flux direct et inverse de transfert de charge sont égaux. Il est possible de corriger les effets de la diffusion sur la cinétique de cette étape (2), toutefois, compte tenu de la constante de temps du processus étudié et de l'épaisseur du film liquide, les effets de la diffusion peuvent souvent être négligés.

Dans une seconde phase, l'électrode est immergée brusquement dans l'électrolyte qui est, en permanence, totalement épuré d'espèces actives. Simultanément, une impulsion potentiostatique est appliquée au système et l'on relève la courbe courant-temps à partir de laquelle est déterminée la quantité q. Ainsi sont obtenues les courbes expérimentales $q = f(t_A)$ et par dérivation graphique, $dq/dt_A = f(q)$.

Or en combinant les équations (1) et (2), on obtient

$$\text{(3)} \qquad \ln \frac{dq}{dt_A} = \ln \left[\frac{kT}{h} C X_0 \frac{ZFS_0}{NS} \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right) \right] - q \frac{NS}{ZFS_0} \left(\frac{S+\alpha}{X_0}\right).$$

Le tracé de la fonction $dq/dt_A = f(q)$ sous une forme semi-logarithmique permet l'obtention d'une droite dont l'ordonnée à l'origine L_0 et la pente P_0 ont pour expression

$$\text{(4)} \qquad L_0 = L_n \left[\frac{kT}{h} C X_0 \frac{ZFS_0}{NS} \exp\left(-\frac{W_0}{RT}\right) \right],$$

$$\text{(5)} \qquad P_0 = \frac{NS}{ZFS_0} \left(\frac{S+\alpha}{X_0}\right).$$

D'une façon générale, quatre paramètres sont inconnus : X_0, S, W_0 et α. Lorsque, dans un certain domaine de température, les paramètres X_0 et S sont constants, l'étude de la variation de L_0 en fonction de T conduit à la connaissance de W_0. La détermination des autres paramètres à partir de (4) et (5) nécessite alors le recours à une donnée supplémentaire. Celle-ci peut être relative à X_0 ou au paramètre S. Les mesures de la capacité différentielle de double couche permettent généralement d'obtenir des informations sur ces paramètres. En ce qui concerne S, il est possible de relier la capacité de double couche C_d à θ (4) selon

$$\text{(6)} \qquad C_d = C\theta + C'(1-\theta),$$

où C et C′ sont les capacités spécifiques des surfaces recouvertes ou non. En combinant (2) et (6), on obtient la relation supplémentaire recherchée entre C_d, q et S.

Pour conclure, on constate donc qu'il est possible, à l'aide de la méthode précitée, de déterminer les grandeurs caractéristiques d'une cinétique d'adsorption avec le recours à un minimum d'hypothèses.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) D. Doniat, *Thèse*, Paris, 1969.

(2) M. Bonnemay, G. Bronoël, E. Levart et A. A. Pilla, *Hydrocarbon Fuel Cell Technology*, Éd. B. S. Baker, Academic Press, New York, 1965, p. 395.

(3) M. Bonnemay, G. Bronoël, D. Doniat et E. Levart, *C. R. Coll. C. N. E. S.*, Dunod, Paris, 1967.

(4) A. N. Frumkin, *Z. Physik.*, 35, 1926, p. 792.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.*
1, *place Aristide-Briand*,
92-*Bellevue*, *Hauts-de-Seine*.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Mise au point d'une électrode de verre pour les titrages en milieu hydrazine.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Goudeau, Michel Brousselly** et **François Souil**, présentée par M. Paul Laffitte.

On décrit la réalisation d'une électrode de verre à remplissage d'hydrazine en vue d'effectuer des titrages dans ce même solvant. Les résultats sont parfaitement reproductibles et comparables à ceux obtenus à l'aide d'une électrode à hydrogène.

Certains auteurs signalent la mauvaise reproductibilité des potentiels mesurés dans des solvants non aqueux à l'aide d'électrodes de verre à remplissage aqueux. Les écarts observés sont dus, soit à la présence de deux solvants différents séparés par la paroi en verre, ce qui entraîne l'existence de deux équilibres différents de part et d'autre de cette paroi, soit à la destruction de la référence interne par diffusion du solvant comme c'est le cas lors des mesures effectuées dans l'hydrazine ([1]).

L'emploi d'électrodes de verre remplies du même solvant que le solvant étudié a déjà été envisagé par certains auteurs. Evans et Davenport ([2]) ont utilisé une électrode à remplissage de butanol, mais la reproductibilité n'était pas satisfaisante. J. Badoz-Lambling, J. Desbarres et J. Tacussel ([3]) ont mis au point pour l'étude de l'acidité dans l'acétonitrile une électrode de verre dont le remplissage est une solution tampon dans l'acétonitrile.

L'emploi de l'hydrazine comme liquide de remplissage nécessite une référence interne chimiquement stable. Pour cette raison, nous avons utilisé l'électrode de seconde espèce cadmium-sulfate de cadmium précédemment employée lors de nos études polarographiques ([4]) et définie comme suit :

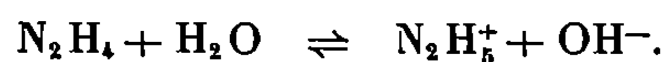


$$Cd \mid CdSO_4 \mid H_2SO_4 \ 0{,}2\ M.$$

Vérification du fonctionnement de l'électrode. — L'établissement du potentiel est très rapide (temps généralement inférieurs à la minute). L'électrode est conservée dans l'hydrazine. L'hydrazine utilisée est préparée par distillation de l'hydrate d'hydrazine à l'aide de chaux vive ([5]). Elle est ensuite dosée par la méthode de Penneman et Audrieth ([6]) à l'aide d'iodate de potassium. La composition finale de l'hydrazine est de 99,9 %, la précision du dosage étant de 0,2 %.

L'eau subsistant dans l'hydrazine a une très grande influence sur le produit ionique du solvant.

Il intervient l'équilibre suivant ([7]) :



$$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-.$$

Nous avons calculé la constante d'équilibre

$$K_{N_2H_4} = \frac{[N_2H_5^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

à partir de la constante

$$K_{H_2O} = \frac{[N_2H_5^+][OH^-]}{[N_2H_4]} = 8,5.10^{-7}$$

et de l'expression de Born qui traduit l'influence du milieu. Nous avons obtenu

$$K_{N_2H_4} = 1,59.10^{-6}.$$

Pour une concentration en eau de 0,2 % en poids, on obtient $[N_2H_5^+] = 4,2.10^{-4}$.

Nous tiendrons compte de cette concentration initiale.

Selon Mac Innes, le pH se définit par

$$pH = \log m_{H^+}.\gamma_{H^+},$$

m_{H^+}, molalité en protons que nous assimilons à C_{H^+}, molarité en protons; γ_{H^+}, coefficient d'activité du proton.

Si l'on prend comme référence une solution où l'ion H^+ est infiniment dilué dans l'hydrazine, le coefficient d'activité de cet ion H^+ doit tendre vers un lorsque la force ionique tend vers zéro.

Ce coefficient d'activité est calculable à partir de la formule de Debye et Hückel :

$$\log\gamma_i = -\frac{1,82.10^6}{(D.T)^{\frac{3}{2}}} z_i^2 \sqrt{I},$$

γ_i, coefficient d'activité de l'ion i;
z_i, électrovalence ou nombre de charges de l'ion i;
I, force ionique $= 1/2 \sum c_i z_i^2$;
D, constante diélectrique du solvant (= 53 à 20°C pour l'hydrazine);
T, température absolue.

A 20° pour un ion monovalent, il vient dans l'hydrazine :

$$\log\gamma_i = 0,94\sqrt{I}.$$

Si on appelle pH_{lu} le nombre lu au pH-mètre, on peut écrire

$$-(pH_{lu} + \log C_{H^+}) = \log\gamma_{H^+} - \Delta,$$

Δ est la valeur de pH_{lu} à dilution infinie ($\log \gamma_{H^+} = 0$); il représente le décalage entre l'échelle des pH_{lus} fixée arbitrairement sur le pH-mètre et l'échelle des pH vrais.

Nous avons préparé des solutions de concentration croissante en acide par addition de sulfate d'hydrazinium dans l'hydrazine. Nous avons mesuré le pH des solutions ainsi obtenues à l'aide de l'électrode de verre en utilisant comme électrode de référence, soit l'électrode $Cd/CdSO_4$, soit

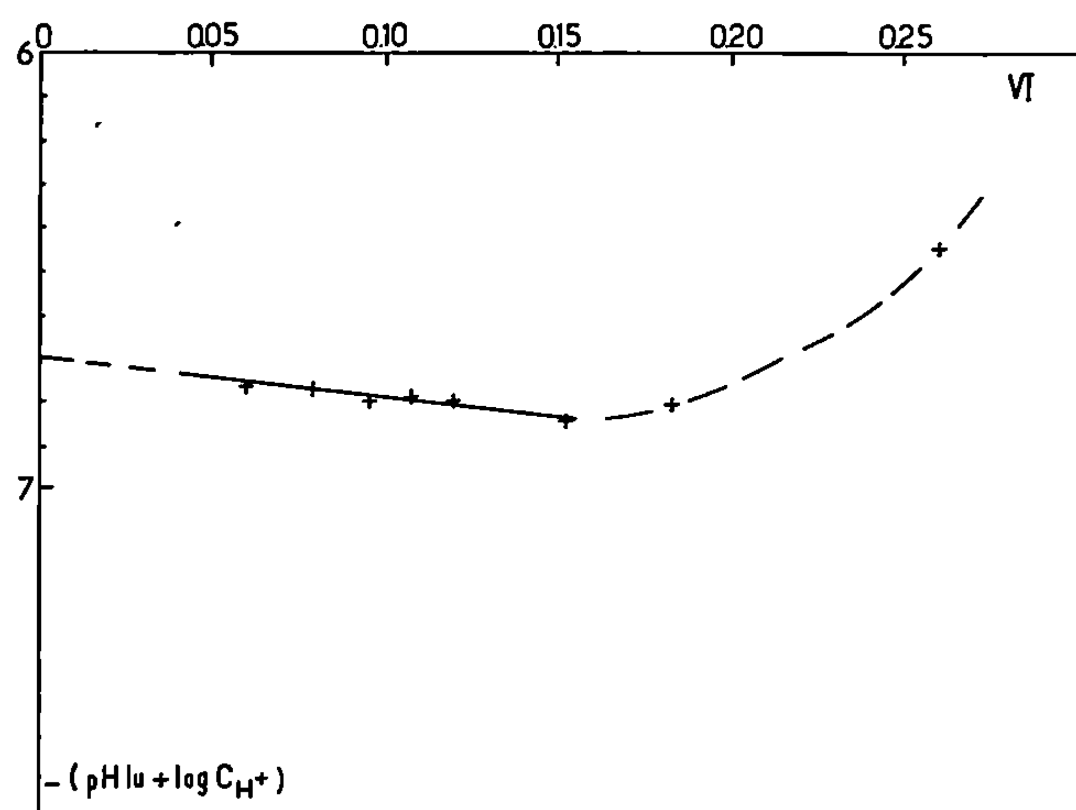


Fig. 1.

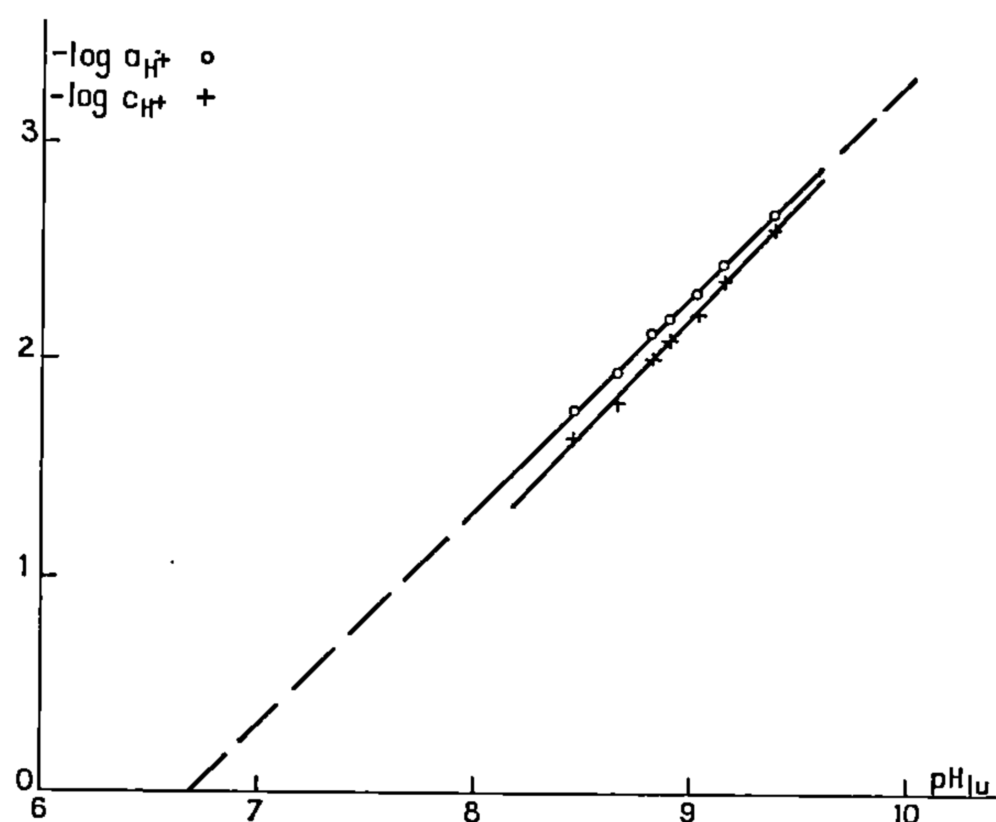


Fig. 2.

l'électrode à hydrogène. Nous avons également vérifié que les pH ainsi mesurés étaient identiques à ceux mesurés à l'aide d'une électrode à hydrogène comme électrode indicatrice de pH.

Notons que le pH a été fixé arbitrairement à la valeur 10 de l'échelle des pH pour l'hydrazine pure.

Nous avons porté sur la figure 1 ($pH_{lu} + \log C_{H^+}$) en fonction de $\sqrt{I}$. Nous obtenons une droite de pente 0,95 pour les faibles forces ioniques. Cette valeur correspond à 1 % près à celle calculée à l'aide de la formule

de Debye et Hückel. Le décalage obtenu par extrapolation à force ionique nulle est $\Delta = 6{,}70$.

Dans le but de vérifier le bon fonctionnement de l'électrode de verre, nous avons tracé sur la figure 2, la courbe représentative de $\log C_{H^+}$ en fonction de pH_{lu}. Nous obtenons une droite de pente 1,06. Nous avons également tracé sur la même figure, la courbe représentative de $\log a_{H^+} = (\log C_{H^+} + \log \gamma_{H^+})$ en fonction de pH_{lu}. Cette courbe est une droite de pente 1. Si nous extrapolons cette droite jusqu'à $\log a_{H^+} = 0$, nous retrouvons le décalage de 6,70 obtenu sur la figure précédente.

Ces résultats mettent en évidence que le potentiel de l'électrode de verre à remplissage d'hydrazine est bien une fonction linéaire du logarithme de l'activité des ions hydrogène dans ce milieu. Des titrages acidobasiques dans l'hydrazine et dans les mélanges eau-hydrazine ont été réalisés à l'aide de cette électrode [8].

(*) Séance du 30 juin 1969.

[1] D. BAUER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3302.
[2] R. N. EVANS et J. E. DAVENPORT, *Ind. Eng. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 8, 1936, p. 287.
[3] J. BADOZ-LAMBLING, J. DESBARRES et J. TACUSSEL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 53.
[4] J.-C. GOUDEAU, G. BERTHON, M. CAMPS et M.-L. BERNARD, *Electrochim. Acta*, 13, 1968, p. 309.
[5] G. PANNETIER et DE HARTOULARY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 941.
[6] R. A. PENNEMAN et L. F. AUDRIETH, *Anal. Chem.*, 20, 1948, p. 1058.
[7] SCHWARZENBACH, *Helv. Chem. Acta*, 19, 1936, p. 178.
[8] J.-C. GOUDEAU, M. BROUSSELY, F. SOUIL et M.-L. BERNARD (à paraître).

(Laboratoire de Chimie minérale et de Cinétique chimique, Faculté des Sciences, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86-Poitiers, Vienne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le mécanisme de l'électrocristallisation du cobalt.* Note (*) de Mme **Françoise Lenoir** et M. **Robert Wiart**, présentée par M. Jean Wyart.

Au cours de l'électrocristallisation du cobalt, la courbe courant-tension cathodique ne suit pas la loi de Tafel et l'impédance complexe de l'électrode $Z = R - jG$ présente un caractère inductif en basse fréquence. Ceci indique que la réaction cathodique s'effectue en plusieurs étapes, par l'intermédiaire d'une espèce adsorbée sur l'électrode.

Afin d'étudier le mécanisme de l'électrocristallisation du cobalt, nous avons tracé la courbe courant-tension cathodique, dans des conditions potentiostatiques. De plus, à la tension continue de l'électrode, nous avons superposé un signal périodique de faible amplitude, ce qui permet de définir l'impédance complexe de l'électrode $Z = R - jG$ et d'obtenir des informations sur le mécanisme de l'électrocristallisation [(1), (2)].

Nous nous sommes limités dans cette Note à l'étude du dépôt électrolytique de cobalt dans une solution de composition : $CoSO_4$, $7 H_2O$, 300 g/l; $CoCl_2$, $6 H_2O$, 35 g/l; H_3BO_3, 40 g/l et maintenue à la température de 50°C. Le pH de cette solution, qui est ajusté par addition de petites quantités de soude, évolue avec le temps au cours de l'électrolyse; cependant, les dépôts électrolytiques ont été effectués à pH $4{,}2 \pm 0{,}2$, valeur pour laquelle le rendement cathodique est voisin de l'unité dans une large gamme de densités de courant (3). En outre, on sait qu'à ce pH le cobalt obtenu a la structure hexagonale compacte (4). Les dépôts sont effectués sur la section droite de cylindres de cuivre de surface 0,2 cm^2. L'électrode à disque tourne suffisamment vite (2 000 tr/mn) pour que le tracé de la courbe courant-tension ne dépende pas de la vitesse de rotation de l'électrode. Dans ces conditions, le courant n'est pas limité par le transport par diffusion convective des ions métalliques.

La figure 1 montre que la courbe courant-tension ne suit pas la loi de Tafel. Le tracé expérimental (courbe 1) est effectué en enregistrant directement la décroissance du courant lorsque la polarisation de l'électrode diminue linéairement en fonction du temps. La vitesse de tracé choisie (3 V/mn) est suffisamment grande pour éviter l'évolution de la surface active de l'électrode aux fortes densités de courant et pour minimiser l'influence du sens de variation de la polarisation sur la courbe courant-tension. En effet, pour une surtension cathodique donnée, de faible valeur, le courant obtenu lorsque la polarisation diminue est supérieur à celui qu'on enregistre quand elle augmente. Cependant, lorsque la polarisation décroît, la courbe ne dépend pas de la vitesse de tracé si celle-ci est comprise entre 0,6 et 12 V/mn. De plus, à ces vitesses de tracé, la courbe coïncide

avec le relevé point par point effectué dans des conditions stationnaires, si le courant est supérieur à 2 mA environ. La courbe 2 est obtenue après correction du terme de chute ohmique $R_e I$ inclus dans la tension mesurée $U = V + R_e I$, où R_e est la résistance de l'électrolyte compris entre l'électrode de travail et l'électrode de référence. Nous avons vérifié que R_e est indépendant du courant et, en moyenne, $R_e = 10{,}0 \pm 0{,}3\ \Omega$. Bien que la polarisation de concentration soit négligeable, on constate que la pente de la courbe 2 évolue avec la tension d'électrode.

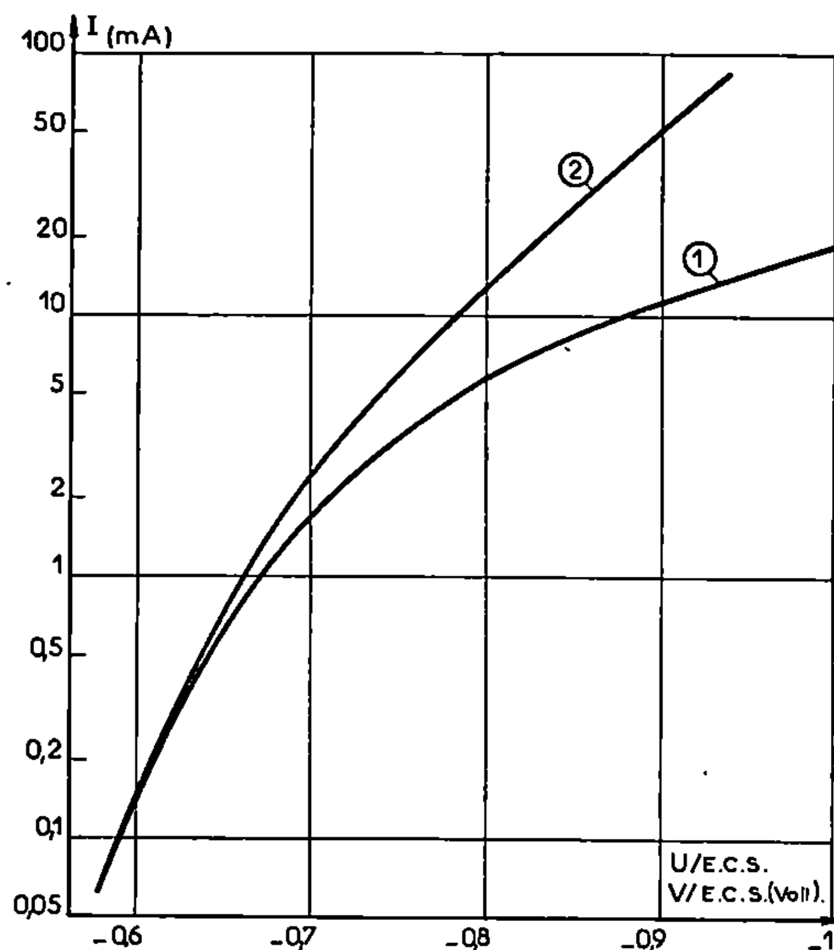


Fig. 1. — Tracé de la courbe courant-tension cathodique.
Courbe 1 : Tracé expérimental $\log I = f(U)$;
» 2 : Tracé obtenu après correction de chute ohmique $\log I = f(V)$.

Cette évolution permet de penser à un mécanisme de dépôt du cobalt en plusieurs étapes, et la nature du processus électrochimique qui limite la vitesse de la réaction pourrait alors varier avec la tension de l'électrode [3].

Afin d'avoir davantage de renseignements sur ce mécanisme, nous avons superposé à la tension continue de l'électrode une tension sinusoïdale d'amplitude faible. L'impédance de l'électrode est mesurée, soit avec un impédancemètre électronique relié à un potentiostat à large bande passante, soit à l'aide d'un analyseur numérique de fonction de transfert utilisé avec un potentiostat sans déphasage interne et mis au point au laboratoire par C. Gabrielli. L'excursion en fréquence effectuée (de 70 kHz à 10^{-2} Hz environ) est suffisamment étendue. En effet, d'une part, à la fréquence maximale, l'impédance faradique est court-circuitée par la capacité de double couche, et l'impédance de l'électrode se réduit à la résistance de l'électrolyte R_e. D'autre part, à la fréquence minimale,

on retrouve une résistance égale à l'inverse de la pente de la courbe courant-tension stationnaire.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la figure 2 les diagrammes d'impédance dans le plan complexe obtenus dans les conditions suivantes : intensité I = 3 mA, tension cathodique U = — 0,740 V/E. C. S. (courbe 1) et I = 6 mA, U = — 0,810 V/E. C. S. (courbe 2). L'axe imaginaire est orienté dans le sens capacitif et les fréquences sont indiquées en kilohertz.

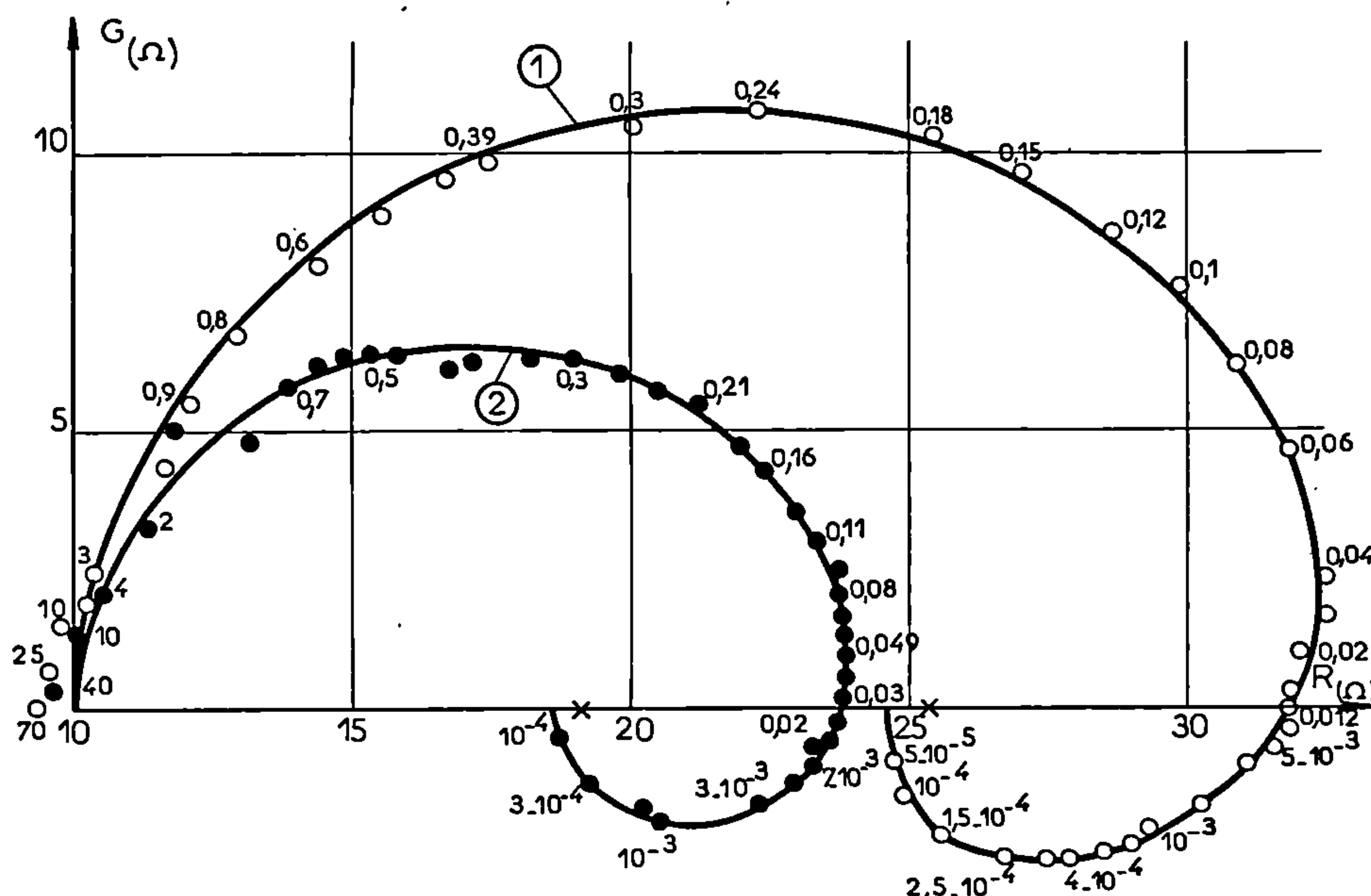


Fig. 2. — Diagrammes d'impédance dans le plan complexe (R, *j*G) obtenus dans les conditions suivantes :

Courbe 1 : Tension cathodique : U =— 0,740 V/E. C. S.; intensité : 3 mA;

» 2 : Tension cathodique : U =— 0,810 V/E. C. S.; intensité : 6 mA.

Les fréquences sont indiquées en kilohertz. L'inverse de la pente de la courbe courant-tension stationnaire est représenté par une croix.

La capacité de la double couche est, dans ces conditions expérimentales, voisine de 100 $\mu F/cm^2$. Le fait essentiel observé sur cette figure est le caractère inductif de l'impédance en basse fréquence ($G < 0$).

Les mesures d'impédance ont été limitées aux intensités supérieures à 2 mA. D'autre part, elles deviennent délicates aux intensités supérieures à 20 mA environ, car le courant augmente pendant la durée de l'électrolyse. Cependant, on constate que l'effet inductif en basse fréquence persiste avec certitude jusqu'à 40 mA. Au-delà de cette valeur, la réponse en courant de l'électrode, à une tension périodique de forme carrée, superposée à la tension continue, ne révèle plus aucun caractère inductif.

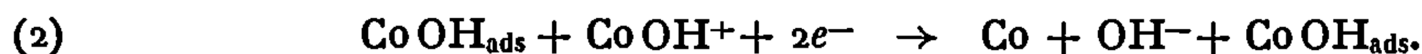
Dans l'état actuel des connaissances, les auteurs s'accordent pour proposer la formation d'une espèce intermédiaire CoOH adsorbée sur l'électrode, selon la réaction électrochimique



$$(1) \qquad CoOH^{+} + e^{-} \rightleftharpoons CoOH_{ads}.$$

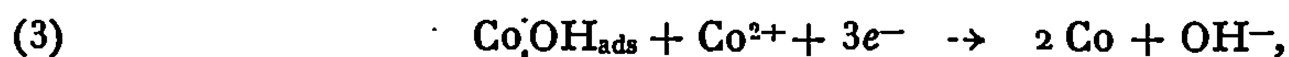
Par contre, les réactions qui aboutissent au métal sont encore discutées et nous citerons ici trois mécanismes qui peuvent expliquer le caractère inductif de l'impédance en basse fréquence.

Heusler (5) propose la réaction catalytique de dépôt suivante :



$$(2) \qquad CoOH_{ads} + CoOH^{+} + 2e^{-} \rightarrow Co + OH^{-} + CoOH_{ads}.$$

Simonova et Rotinyan (6) supposent deux autres mécanismes : chacune des réactions suivantes peut être compétitive avec la réaction (1) :



$$(3) \qquad CoOH_{ads} + Co^{2+} + 3e^{-} \rightarrow 2\,Co + OH^{-},$$



$$(4) \qquad CoOH_{ads} + H^{+} + e^{-} \rightarrow Co + H_2O.$$

Chacun de ces mécanismes, qui s'appuie sur la réaction (1) et une des réactions (2), (3) ou (4), peut donner lieu à une impédance faradique inductive si la polarisation cathodique est inférieure à une certaine valeur (2). Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux.

Ces trois mécanismes peuvent théoriquement se distinguer par l'influence spécifique du pH de l'électrolyte et de la concentration des ions métalliques sur le tracé de la courbe courant-tension et l'impédance de l'électrode. Une telle étude, que nous avons effectuée dans le cas de l'électrocristallisation du nickel dans un électrolyte du même type (2), est difficile à cause de l'évolution du pH avec le temps au cours de l'électrocristallisation du cobalt.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) M. Keddam, *Thèse*, Paris, 1968.

(2) R. Wiart, *Thèse* (*Oberfläche-Surface*, 1968, 9, n° 10, p. 213; n° 11, p. 241; n° 12, p. 275).

(3) M. V. Simonova et A. L. Rotinyan, *Izvest. vyssch. uchebn. Zaved., cvetn. Metal. S. S. S. R.*, 7, n° 3, 1964, p. 56.

(4) M. Froment et G. Maurin, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1017.

(5) K. E. Heusler, *Berichte der Bunsengesellschaft*, 71, n° 6, 1967, p. 620.

(6) M. V. Simonova et A. L. Rotinyan, *Zh. Prikl. Khim., S. S. S. R.*, 37, n° 9, 1964, p. 1951.

(*Physique des Liquides et Électrochimie,*
Groupe de Recherche du C. N. R. S.,
associé à la Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard, Tour* 22, 75-*Paris,* 5e.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Influence du vieillissement après déformation sur le palier de limite élastique des aciers trempés et revenus.* Note (*) de MM. **Vo Van Tan** et **Arthur Dubé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons montré dans une Note précédente ([1]) que le palier de limite élastique des aciers trempés et revenus varie de façon caractéristique avec la température de revenu après trempe. En fait, il existe pour chaque acier, une température critique de revenu T_M au-delà de laquelle se développe un palier de limite élastique dont la longueur augmente quasi linéairement avec la température de revenu. L'objet de la présente Note est de préciser l'influence du vieillissement après déformation sur le palier de limite élastique de ces mêmes aciers.

L'étude a porté sur un acier à 0,48 % de carbone et 0,56 % de manganèse qui avait d'abord été trempé et revenu pendant 1 h à des températures s'étalant de 200 à 600 °C. Après ce premier revenu, l'acier a été déformé par traction (avec des éprouvettes cylindriques ayant 6,4 mm comme diamètre et 24,5 mm comme longueur utile) jusqu'à un allongement dépassant d'environ 0,5 % la fin du palier obtenu après revenu. Nous avons d'abord vérifié qu'après la suppression de la charge et des vieillissements à la température ambiante, aucun palier n'était observé sur les courbes de traction et ceci pour des temps aussi longs que 24 h. Il semble donc que le vieillissement après déformation des aciers trempés et revenus soit relativement lent à l'ambiante.

Toutefois, il est possible qu'une durée de l'ordre de 24 h ne soit pas suffisante pour assurer l'ancrage ou le blocage des dislocations par la formation de nuages de Cottrell ou par la précipitation des carbures. Nous avons donc été amenés à augmenter la température de vieillissement. C'est ainsi que les échantillons ont été soumis à un second revenu (vieillissement) de 1 h à des températures variant de 60 à 700°C avant la détermination d'une deuxième courbe de traction. La figure 1 montre les résultats typiques obtenus avec les échantillons qui avaient subi un premier revenu à 300°C. La limite élastique augmente d'abord avec la température du second revenu jusqu'à un maximum aux environs de 200°C.

Un palier de Lüders se forme et sa longueur augmente aussi avec la température du second revenu jusqu'à un maximum encore aux environs de 200°C. Dans ce dernier cas, la courbe de traction présente un maximum abrupt dès le début de la déformation plastique.

La limite élastique diminue de façon continue alors que la température du second revenu augmente de 200 à 700°C. Toutefois, la longueur du palier passe par un minimum qui correspond à une température du second revenu de 400°C environ.

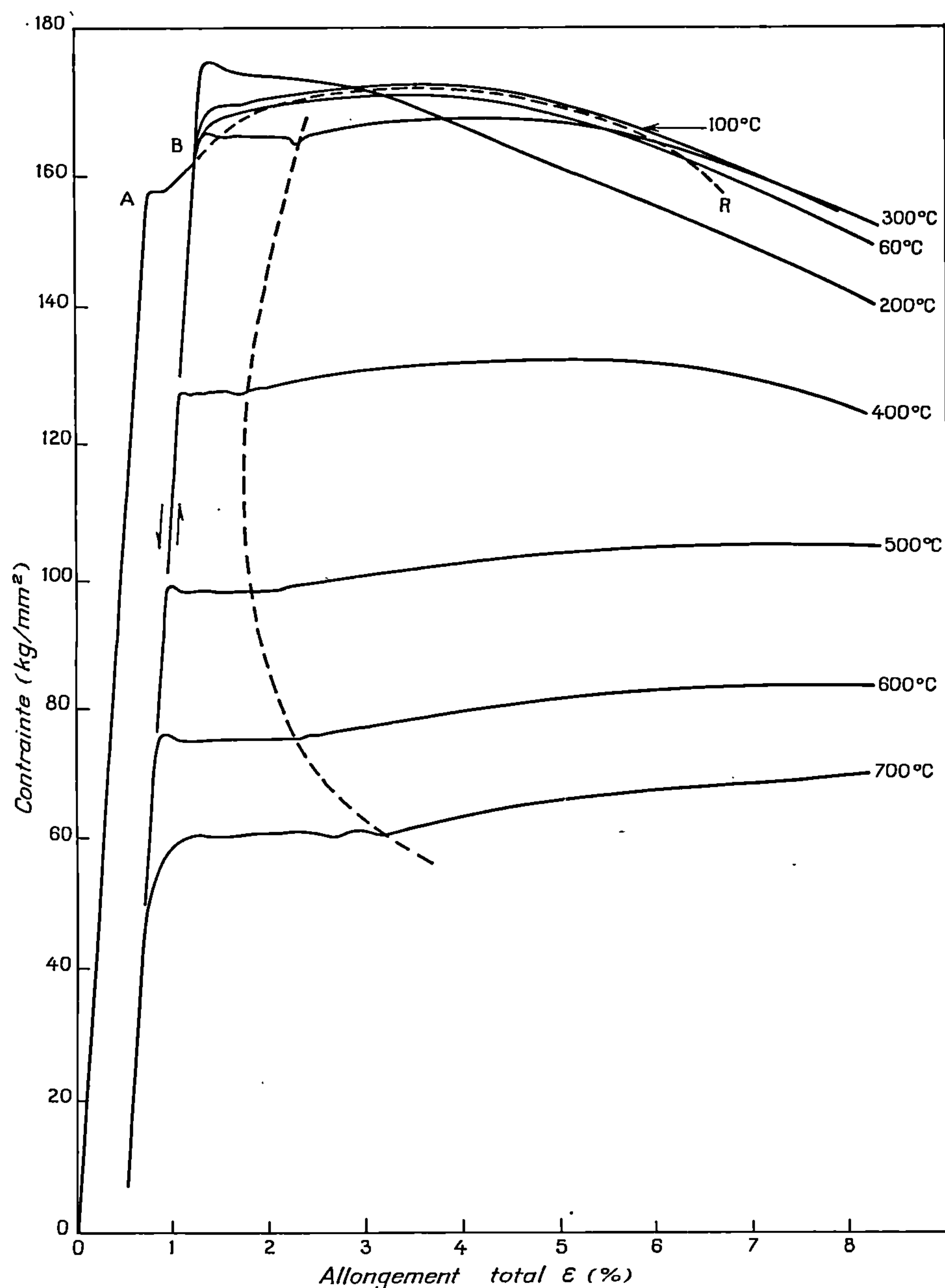


Fig. 1. — Évolution de la forme des courbes de traction des échantillons qui avaient subi un premier revenu à 300°C et une déformation plastique d'environ 0,5 % pour des températures différentes de second revenu.

La lenteur relative avec laquelle l'augmentation de la limite élastique se produit lors du vieillissement à l'ambiante indique que le durcissement n'est pas dû au réarrangement des interstitiels au voisinage immédiat des dislocations ([3]). Ce durcissement est plutôt attribuable à la formation des nuages de Cottrell et même à la précipitation des carbures. L'évolution

de la forme des courbes de traction après le second revenu indique qu'il faut distinguer deux types d'instabilité durant la déformation plastique de ces échantillons. En effet, le premier type d'instabilité, observé après un second revenu à 200°C, est associé à une striction localisée de l'éprouvette. Soulignons que ce type d'instabilité apparaît dans tous les cas où la limite

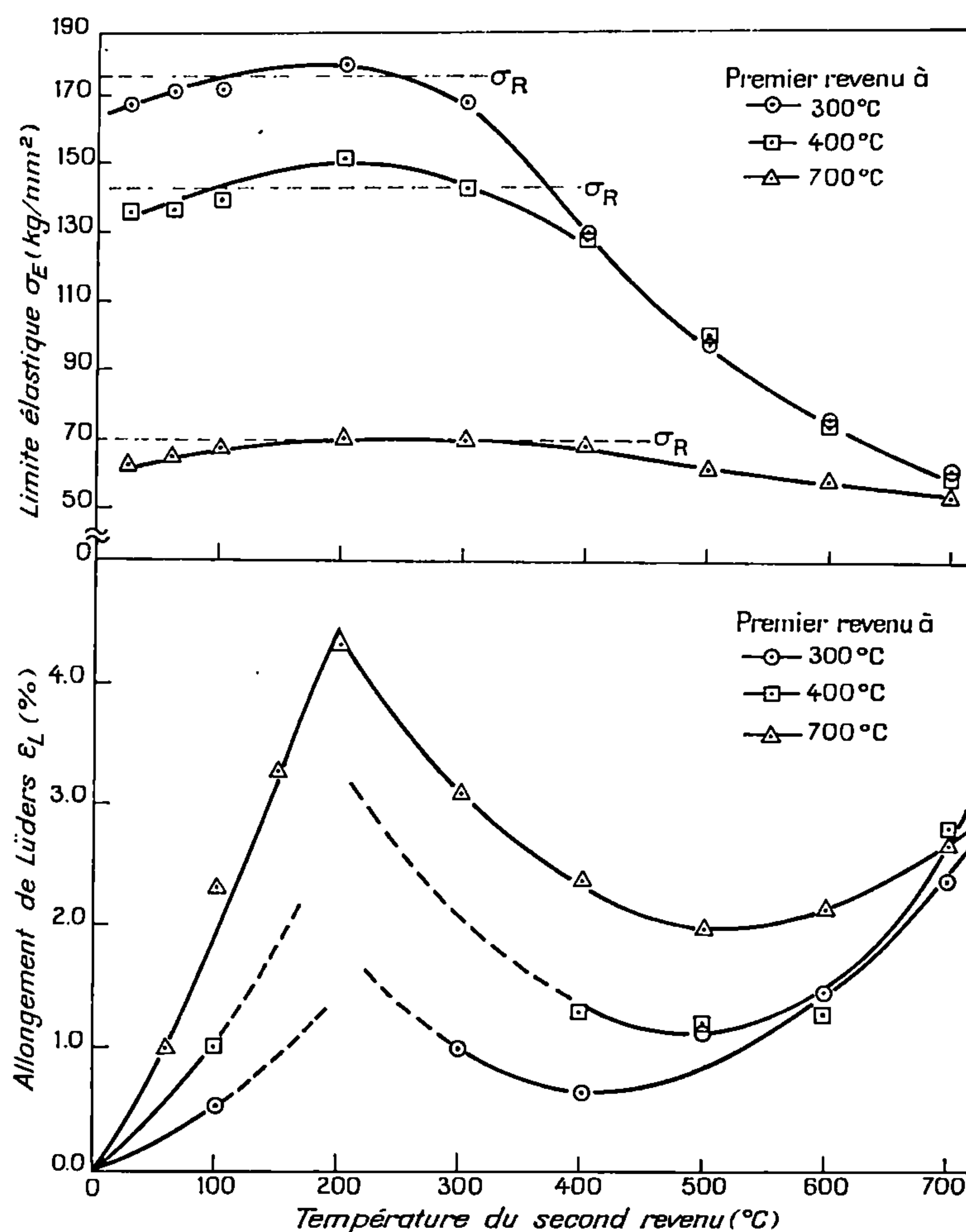


Fig. 2. — Variations des limites élastiques σ_E et des allongements de Piobert-Lüders ε_L en fonction de la température du second revenu pour des échantillons qui avaient subi des premiers revenus à 300, 400 et 700°C. σ_R est la charge à la rupture de l'échantillon tel que trempé et revenu.

élastique après le second revenu est supérieure à la charge à la rupture σ_R de l'acier tel que trempé et revenu (*voir* courbes ABR dont BR en traits pointillés sur la figure 1).

Lorsque la limite élastique après le deuxième revenu est inférieure à la charge à la rupture σ_R définie plus haut (*voir* partie supérieure de la figure 2), un autre type d'instabilité se développe. Il s'agit ici de la formation des bandes de Piobert-Lüders qui, contrairement au premier type

d'instabilité, se propagent le long de l'éprouvette. L'allongement de Piobert-Lüders qui présente un minimum en fonction de la température du second revenu semble suivre, du moins qualitativement, les principes déjà énoncés par plusieurs auteurs [(3), (4), (5)]. Ces auteurs prévoient qualitativement que le palier de Piobert-Lüders ε_L est d'autant plus long que la limite élastique est plus élevée et que le taux de consolidation est plus faible. La première diminution de l'allongement de Piobert-Lüders, alors que la température du second revenu augmente au-delà de 200°C, est donc expliquée par la diminution de la limite élastique et une première augmentation du taux de consolidation (*voir* tableau).

TABLEAU.

Valeurs de la consolidation $h = \frac{\sigma_R - \sigma_E}{\varepsilon_R - \varepsilon_E} \times 10^{-2}$ (kg/mm²).

Température du premier revenu (°C).	Second revenu à 24°C.	60°C.	100°C.	200°C.	300°C.	400°C.	500°C.	600°C.	700°C.
300.....	2,89	2,74	1,27	<0	1,97	1,37	1,33	1,08	0,93
400.....	1,65	1,02	0,70	<0	<0	1,14	1,33	1,12	0,79
700.....	0,52	0,44	0,39	~ 0	~ 0	0,79	0,83	0,78	0,73

L'étude de l'allongement de Piobert-Lüders ε_L en fonction de la température du second revenu apporte donc des résultats particulièrement intéressants. Les variations de ε_L n'avaient pas, à notre connaissance, été observées auparavant. L'explication du phénomène ne fait pas appel, par ailleurs, à de nouvelles théories.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) V. V. TAN et A. DUBÉ, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1745.
(2) D. V. WILSON et B. RUSSEL, *Act. Met.*, 7, 1959, p. 628.
(3) B. JAOUL, *J. Mech. Phys. Solids*, 9, 1961, p. 69-90.
(4) J. FRIEDEL, *Dislocations*, Pergamon Press, 1964.
(5) W. G. JOHNSTON, *J. App. Phys.*, 33, 1962, p. 2716-2230.

(*Université Laval,
Faculté des Sciences,
Cité Universitaire, Québec, 10e,
Canada.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Contribution à l'étude du polysulfure d'azote.* Note (*) de MM. **Alain Douillard, Jean-François May** et **Georges Vallet**, transmise par M. Marcel Prettre.

Une modification de la méthode de préparation du disulfure d'azote est proposée et une explication des mécanismes de polymérisation de ce dernier est émise. L'examen de la structure et de la morphologie du polysulfure d'azote est abordé ainsi que l'étude de ses propriétés thermiques et électriques.

Le polysulfure d'azote fut observé pour la première fois en 1910 par Burt ([1]). Plus tard, M. Goehring et coll. [([2]), ([3])] mirent au point une méthode de préparation, étudièrent ses propriétés chimiques et signalèrent ses propriétés semi-conductrices. Certaines de ses propriétés physicochimiques furent étudiées ultérieurement par d'autres auteurs [([4]), ([5])] mais cet examen reste assez incomplet.

Le polysulfure d'azote est obtenu par polymérisation du disulfure d'azote S_2N_2 lequel est préparé à partir du tétrasulfure d'azote S_4N_4. La synthèse du tétrasulfure a été réalisée d'après la méthode de Schenk ([6]) par action de l'ammoniac sur le bichlorure de soufre en solution benzénique. Pour la préparation du disulfure d'azote, nous avons modifié les conditions opératoires données par M. Goehring et D. Voigt ([3]), ce qui nous a amené à réaliser un appareillage spécial. Le tétrasulfure d'azote est sublimé à 100°C sous basse pression (10^{-4} à 10^{-5} torr) et passe ensuite sur de la laine d'argent chauffée vers 130°C la plus grande partie du tétrasulfure non transformé se dépose sur un doigt de gant, le reste étant condensé dans un piège refroidi à l'azote liquide, avec le disulfure d'azote obtenu. Afin d'éviter la formation d'héminitrure de soufre S_4N_2 par réaction secondaire du tétrasulfure avec le soufre de décomposition, un large excès d'argent a été placé dans le réacteur afin de fixer ce dernier. En fin de réaction, le disulfure peut être alors séparé très facilement par sublimation. Le taux de transformation du tétrasulfure à 130°C est plus faible qu'à la température de 300°C préconisée par M. Goehring et D. Voigt; en revanche, la fraction transformée en disulfure d'azote est plus importante (environ 90 %). Le tétrasulfure non transformé, condensé sur le doigt de gant peut être récupéré pour une manipulation ultérieure. L'emploi d'une pompe à diffusion à grand débit et à basse pression permet d'abaisser considérablement la température de la réaction. Si l'on augmente cette température, il en résulte un accroissement de pression dû à une décomposition partielle des sulfures d'azote en leurs éléments : il y a alors dégagement d'azote, le soufre étant fixé sous forme de sulfure d'argent. Le taux de transformation du tétrasulfure augmente mais le

rendement en disulfure diminue. En outre, il est consommé plus d'argent. Les conditions que nous précisons (pression : 10^{-4} à 10^{-5} torr; température : 130°C) réduisent considérablement les risques d'explosions et permettent contrairement aux autres méthodes d'éviter les manipulations de produits explosifs, tels que le disulfure par exemple.

Le disulfure d'azote laissé sous vide ou sous atmosphère anhydre polymérise lentement en brunissant, et après trois à quatre semaines, il donne un solide ayant l'éclat du bronze. L'analyse élémentaire de ce dernier (30,5 % d'azote et 69,5 % de soufre) correspond bien à la formule théorique $(SN)_x$. Le polysulfure d'azote obtenu est insoluble dans tous les solvants usuels. Laissé à l'air humide, il devient gris et se transforme lentement en divers sels d'ammonium d'oxacides de soufre. La vitesse d'hydrolyse dépend de l'état de division du polymère ainsi que le montre la décroissance de sa conductivité électrique (le produit pur ayant une résistivité de l'ordre de 10^{-2} Ω.cm) et l'évolution de son spectre Debye-Scherrer de diffraction X au cours du temps.

Par contre, si on laisse polymériser le disulfure d'azote à l'atmosphère, celui-ci brunit rapidement et après quelques minutes, il donne une poudre grise dégageant une odeur d'ammoniac. L'analyse de cette poudre montre qu'elle est constituée d'une fraction d'environ 25 % soluble dans le benzène et le tétrachlorure de carbone caractérisée comme étant du tétrasulfure d'azote S_4N_4, d'une fraction soluble dans l'eau constituée de sels d'ammonium, enfin d'un reste insoluble gris brillant. La résistivité de ce dernier est de l'ordre de 10^2 à 10^3 Ω.cm. Dans le spectre Debye-Scherrer très complexe, on a pu dénombrer toutes les raies caractéristiques du polysulfure d'azote. Nous sommes probablement en présence d'une poudre formée de grains de polysulfure d'azote déjà partiellement hydrolysés superficiellement.

Les résultats décrits ci-dessus, nous permettent de penser que la polymérisation s'effectue suivant deux processus distincts selon que l'on opère en présence ou en absence d'humidité. Dans ce dernier cas, il semblerait qu'elle s'effectue par voie radicalaire et dès à présent, nous nous proposons d'essayer de déceler la présence de radicaux par résonance paramagnétique électronique. Certains auteurs (3) ont montré que le disulfure réagit avec l'ammoniac pour donner l'ammoniacate $H_2N-S-N{=}N-H$ qui perd de l'ammoniac et se transforme progressivement en tétrasulfure et en polysulfure d'azote. Par analogie, il est raisonnable de supposer que la polymérisation du disulfure d'azote en présence d'humidité se ferait suivant un processus analogue, ce qui expliquerait que le polysulfure d'azote formé ayant déjà fixé des groupements hydroxyles, s'hydrolyse facilement. Nous nous proposons actuellement de vérifier ces points particuliers.

Nous avons abordé l'étude des propriétés physicochimiques du polysulfure d'azote afin d'accéder à la connaissance de sa structure et de sa

morphologie pour essayer de les relier à ses propriétés électriques que nous avons également commencé à examiner.

L'étude du spectre Debye-Scherrer de la poudre montre une vingtaine de raies de diffraction X, la plus grande distance interréticulaire serait de 3,80 Å. L'observation de fibres sur un film mince de polymère au microscope électronique firent admettre par plusieurs auteurs [(3), (4)] qu'il s'agirait d'un polymère en chaîne. Actuellement, nous nous proposons de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse par l'étude de la structure par diffraction X d'un film de polysulfure d'azote et de la comparer à celle déjà en cours, sur le solide.

L'étude de la lumière réfléchie sur une plaque de polysulfure d'azote aggloméré montre une bande d'absorption considérable dans le visible et le proche ultraviolet. Le maximum d'absorption dû à la présence d'un grand nombre de doublets non localisés se situe à 0,428 μ. La présence de cette bande laisse suggérer que la conductivité du produit pourrait être d'origine électronique.

La détermination des propriétés thermiques montre que le polysulfure d'azote chauffé à l'air, brûle vers 130°C, en donnant du gaz sulfureux et de l'azote. Sous atmosphère inerte, il se sublime vers 130°C, et se condense sous la forme d'un film bleu; sous vide (10^{-3} torr environ) il se sublime à partir de 100°C, et se dépose dans les parties froides les plus proches du four. Cette propriété nous a permis d'obtenir du polysulfure d'azote pur par purification par chauffage du produit gris impur obtenu à l'air humide. Il reste alors un résidu blanc constitué de divers sels d'ammonium d'oxacides de soufre. Au cours de l'opération, on ne condense que quelques traces de disulfure d'azote et jamais de tétrasulfure d'azote; la vapeur sublimée semble donc être principalement un sulfure d'azote constitué d'oligomères d'ordre supérieur. En outre, cette méthode permet de déposer des films minces de polysulfure sur des plaques de verre en vue de son étude physicochimique.

Nous nous sommes heurtés en ce qui concerne l'étude des propriétés électriques, à des difficultés pour la préparation d'éprouvettes homogènes destinées aux mesures. Les premiers travaux ont donc été effectués sur le polymère comprimé dans une cellule de Kopf jusqu'à une pression de 8 t/cm^2. Les résultats obtenus dans ces conditions indiquent que la résistivité du produit à la température ambiante est très faible pour un polymère (résistivité extrapolée à pression infinie : 10^{-2} Ω.cm), ce qui est bien en accord avec les résultats de différents auteurs [(2), (4), (5)]. L'effet Seebeck déterminé dans les mêmes conditions précise que l'on est en présence de porteurs de charges majoritaires de signe négatif. La résistivité décroît lorsque la température augmente mais le tracé du logarithme de la résistivité en fonction de l'inverse de la température n'est pas une droite. Pour éliminer les résistances et les capacités intergranulaires inévitables dans le cas d'une poudre, nous allons nous efforcer soit

de fritter le polymère dans un moule à haute pression spécialement réalisé et porté à une température judicieuse, soit d'effectuer les études sur un film déposé sur une plaque de verre. Nous pensons que cette étude pourra nous permettre de proposer un mécanisme de conduction permettant d'expliquer le comportement électrique du polysulfure d'azote.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'une action concertée de la D. G. R. S. T., comité de Chimie macromoléculaire (contrat n° 6700657).

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) F. P. Burt, *J. Chem. Soc.*, 97, 1910, p. 1171.

(2) M. Goehring et D. Voigt, *Naturwissenschaften*, 40, 1953, p. 482.

(3) M. Goehring, *Ergebnisse und Probleme der Chemie der Schewefel Stickstoff-verbindungen*, Akademie Verlag, Berlin, 1957.

(4) D. Chapman, J. Warn, A. G. Fitzgerald et A. D. Yoffe, *Trans. Faraday. Soc.*, 60, 1964, p. 94.

(5) P. L. Kronick, H. Kaye, E. F. Chapman, S. B. Mainthia et M. M. Labes, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 2235.

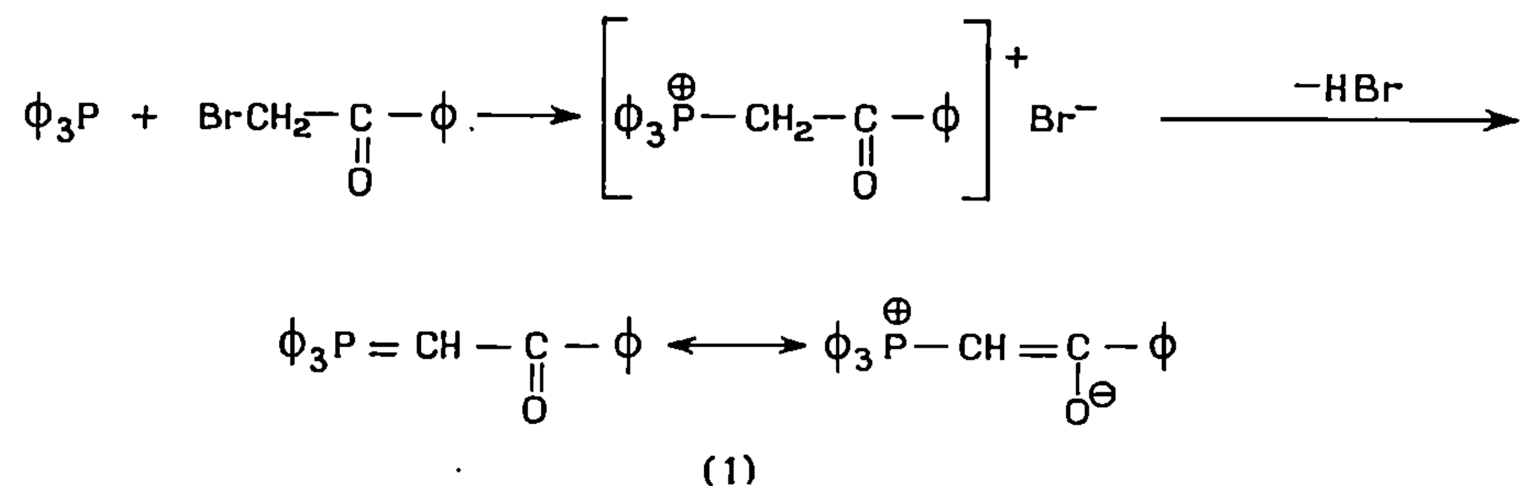
(6) R. Schenk, *Liebigs Ann. Chem.*, 290, 1896, p. 171.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire*
Équipe de Recherche associée au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences de Lyon,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la synthèse des polyphosphoranes à caractère bétaïnique.* Note (*) de M. **Leszek Strzelecki** et Mlle **Branislava Marić**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de polymères possédant la structure de polysels de phosphonium par quaternisation de diphosphines par le di-(bromoacétyle)-1.4 benzène. La déshydrobromuration des polymères obtenus conduit aux polyphosphoranes à caractère bétaïnique.

Il est connu que les phosphoranes à caractère bétaïnique, tel que, par exemple, le benzoylméthylènetriphénylphosphorane (1) sont très stables [(1), (2), (3)].

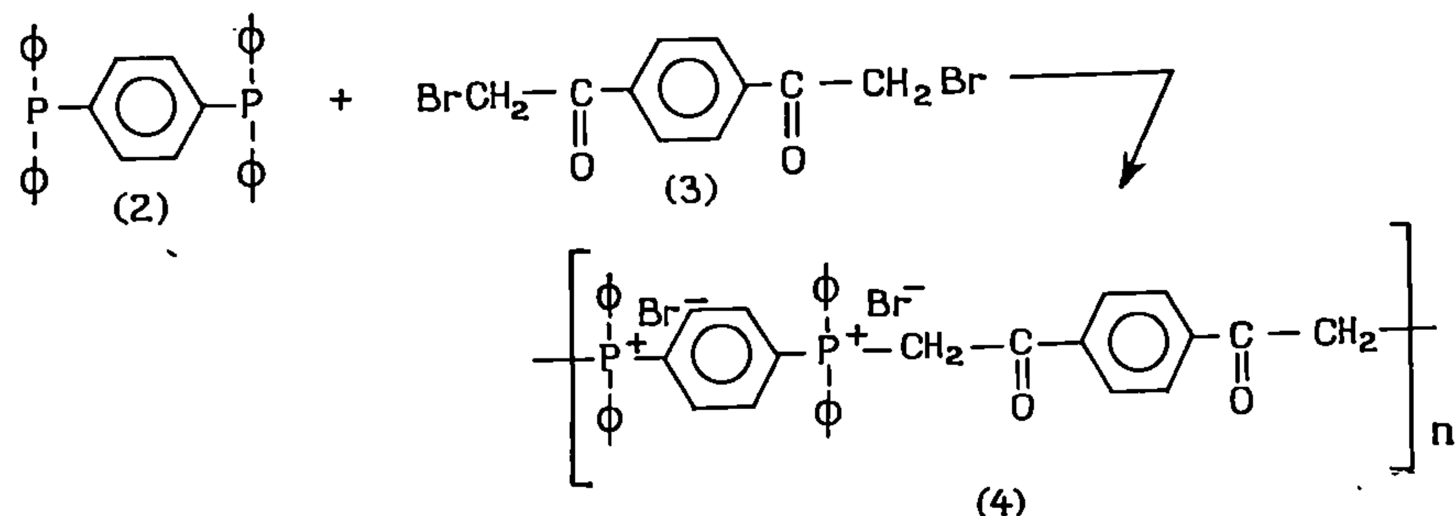


Il nous a semblé possible d'obtenir des polyphosphoranes à caractère bétaïnique qui pourraient posséder des propriétés très particulières.

Pour aboutir à ces résultats, nous avons choisi comme monomères, le di-(diphénylphosphine)-1.4 benzène (2), le di-(diphénylphosphine)-1.2 éthane (6) et le di-(bromoacétyle)-1.4 benzène (3).

Les réactions de quaternisation de diphosphines par des dihalogénures di-α-cétoniques, permettant la synthèse de polymères, nous ont paru encore plus intéressantes car il n'existe pas, à notre connaissance, de publications à ce sujet.

Tout d'abord, il s'agit d'obtenir des polymères possédant la structure de polysels de phosphonium (4) :

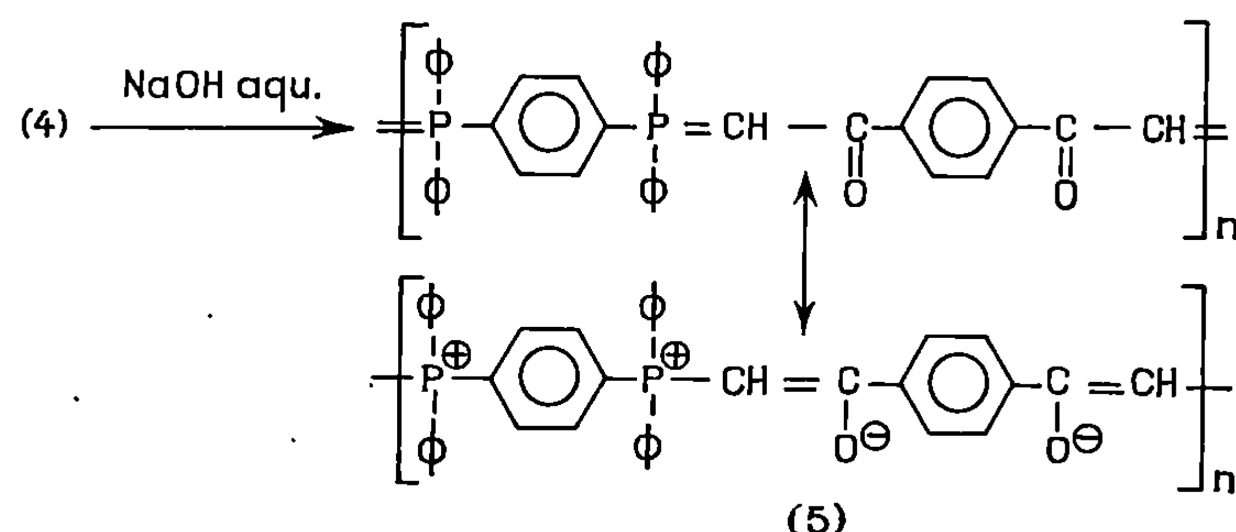


Le polymère (4) (calculé % : Br 20,85; P 8,08; trouvé % : Br 20,77; P 8,20) est une poudre amorphe, presque incolore, insoluble dans tous les solvants usuels.

Cette réaction a été effectuée dans le nitrométhane, dans le diméthylformamide et dans un mélange d'hexaméthylphosphorotriamide et de benzène (4 : 1) à la température ambiante. Les résultats ont été sensiblement les mêmes. Les rendements sont pratiquement quantitatifs.

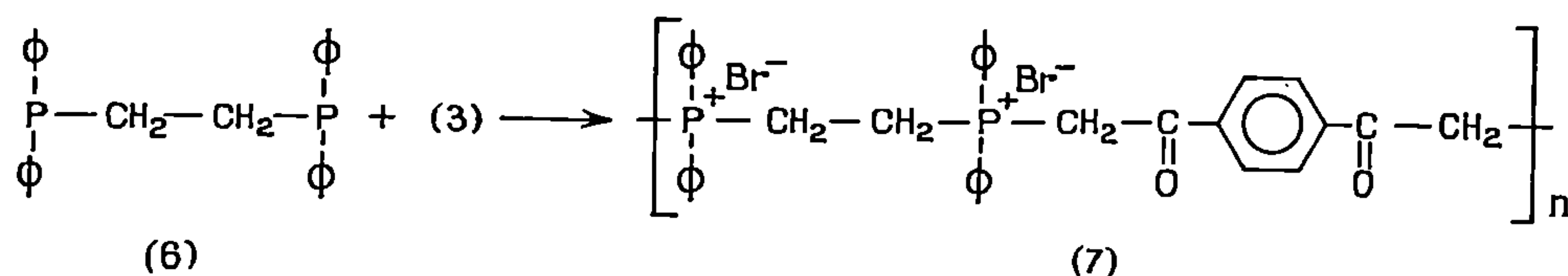
L'insolubilité du polymère (4) n'a pas permis de déterminer la masse moléculaire des produits ainsi obtenus.

Le polymère (4) a été soumis à la réaction de déshydrobromuration pour obtenir le polyphosphorane (5) (calculé % : P 10,24; trouvé % : P 10,02).

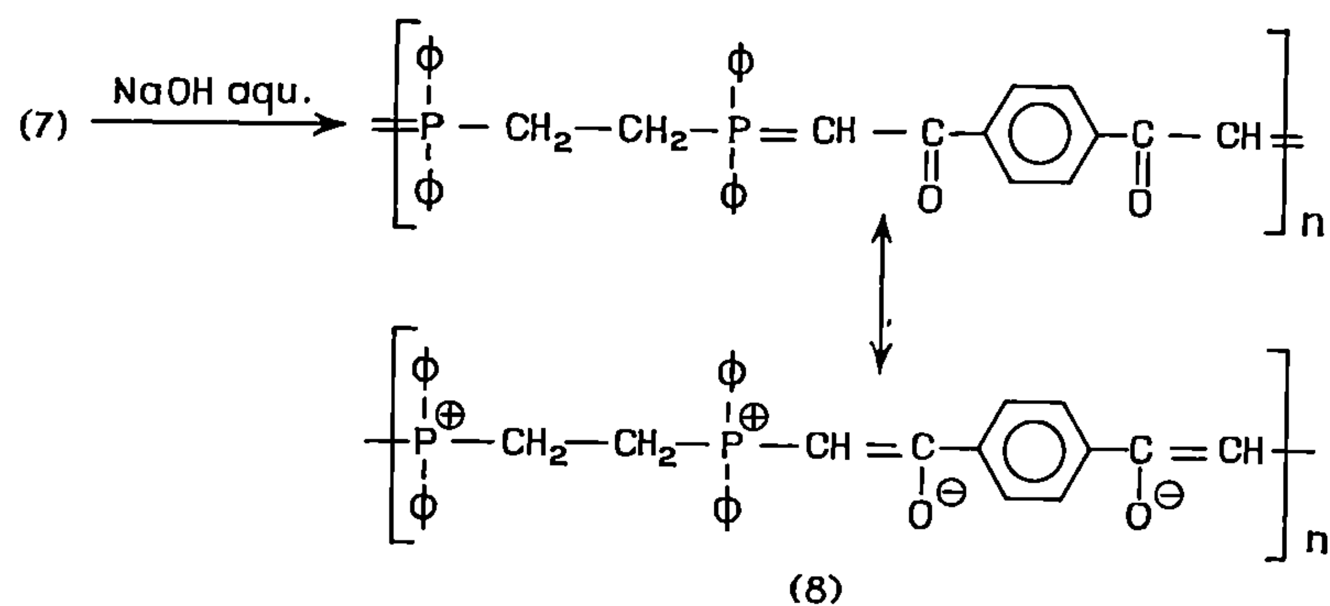


La déshydrobromuration a été faite en suspension dans une solution aqueuse de soude à 1 %. Le polyphosphorane (5) est également insoluble.

L'autre essai effectué avec le di-(diphénylphosphine)-1.2 éthane (6) et (3) a donné le polymère (7) (calculé % : Br 22,25; P 8,62; trouvé % : Br 21,57; P 8,18).



Après déshydrobromuration, on obtient le polyphosphorane (8) (calculé % : P 11,13; trouvé % : P 10,09).



Les polymères (7) et (8) sont également insolubles.

Nous avons constaté que les réactions de quaternisation de diphosphines par le di-(bromoacétyle)-1.4 benzène permettent la synthèse de polysels de phosphonium qui peuvent être facilement déshydrobromés donnant ainsi des polyphosphoranes à caractère bétaïnique. Malheureusement, l'insolubilité de ce type de polymères ne permet pas d'en déterminer la masse moléculaire.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) F. RAMIREZ et S. DERSHOWITZ, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 41.
(2) S. TRIPPETT et D. M. WALKER, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 1266.
(3) M. SIMALTY-SIEMIATYCKI, J. CARRETTO et F. MALBEC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 125.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S.,*
2, *rue Henry-Dunant*, 94-*Thiais*,
Val-de-Marne.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Chromatographie en phase gazeuse avec gradient longitudinal de température.* Note (*) de MM. **Michel Fatscher** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Marcel Prettre.

La chromatographie avec gradient longitudinal de température le long de la colonne est présentée. La variation de température est réalisée avec une résistance électrique enroulée de façon convenable. Une méthode utilisant une intégration graphique permet de calculer la valeur du temps de rétention des solutés, si l'on connaît le temps de rétention isotherme mesuré à différentes températures.

Nous avons réalisé une chromatographie avec une colonne dont la température varie le long de celle-ci d'une façon linéaire, et demeure constante en fonction du temps. Ce gradient longitudinal de température le long de la colonne est obtenu avec une résistance électrique isolée enroulée autour de la colonne de façon convenable.

Plusieurs hypothèses simplificatrices sont faites.

— La vitesse linéaire v du gaz vecteur est constante le long de la colonne, et ne varie pas avec la température.

— L'enthalpie standard ΔH^0 et l'entropie standard ΔS^0 de vaporisation des solutés sont constantes dans le domaine des températures d'entrée et de sortie T_e et T_s.

A l'abscisse relative x, la vitesse du soluté de facteur de rétention R_f est

$$\frac{dx}{dt} = R_f v \tag{1}$$

et le facteur de rétention est relié à l'enthalpie standard de vaporisation ΔH^0 :

$$\frac{R_f}{1 - R_f} = K \exp - \frac{\Delta H^0}{RT}, \tag{2}$$

avec

$$K = \frac{A_m}{A_s} \exp \frac{\Delta S^0}{R}, \tag{3}$$

dans laquelle A_m et A_s représentent les fractions de section de la colonne occupées par la phase mobile et par la phase stationnaire; et R est la constante des gaz parfaits.

L'équation (1) devient alors

$$dt = \frac{1 + K \exp - \dfrac{\Delta H^0}{RT}}{v K \exp - \dfrac{\Delta H^0}{RT}} dx \tag{4}$$

et l'intégration de la nouvelle équation réalisée à température T constante, permet de déterminer le temps de rétention du soluté obtenu en chromatographie isotherme :

$$t_{r(T)} = \frac{1 + K \exp - \frac{\Delta H^0}{RT}}{\nu K \exp - \frac{\Delta H^0}{RT}}. \tag{5}$$

La température de notre colonne varie avec l'abscisse relative

$$T_x = T_e - x (T_e - T_s). \tag{6}$$

Et le temps de rétention du soluté t_r obtenu avec la chromatographie avec gradient longitudinal de température peut être calculé avec la relation (7) :

$$t_r = \frac{1}{T_s - T_e} \int_{T_e}^{T_s} t_{r(T)} \, dT. \tag{7}$$

L'intégrale de l'équation (7) est transcendante, mais elle peut être calculée graphiquement, lorsque l'on a déterminé expérimentalement la courbe représentant la variation du temps de rétention du soluté avec la température d'élution, en réalisant plusieurs chromatographies isothermes à différentes températures.

Conditions opératoires générales.

Chromatographe : « Perkin-Elmer » F 7 avec catharomètres.
Colonne : longueur, 2 m; diamètre intérieure, 3 mm.
Matière : acier inoxydable.
Liquide stationnaire 2,5 %, caoutchouc silicone SE 52.
Gaz vecteur : hélium; débit : 50 cm^3/mn.
Quantité injectée : 2 µl.
Premier gradient : 10°C/m; T_e : 93°C; T_s : 73°C.
Deuxième gradient : 17°C/m; T_e : 116°C; T_e : 82°C.
Temps de rétention (secondes).

	C 10.	C 9.	C 8.	C 7.	C 6.
1er Gradient :					
t_r mesurés......	430	190	84,5	38	17,6
t_r calculés......	431	191	84,5	37,5	16,6
2e Gradient :					
t_r mesurés......	249	115	52,5	25	12,5
t_r calculés......	246	115	52	24	11,5

Nous avons pu vérifier que les temps de rétention de plusieurs alcanes dilués avec différents gradients de température, sont sensiblement égaux au temps de rétention calculés en réalisant l'intégration graphique.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(Département de Chimie,
Faculté des Sciences,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger, Algérie.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Résultats expérimentaux sur la cinétique de croissance de cristaux de carbure de tunsgtène en présence de cobalt.* Note (*) de MM. **Michel Coster** et **Alfred Deschanvres**, présentée par M. Georges Chaudron.

La croissance isotherme du carbure de tungstène en présence de cobalt a été étudiée en fonction du temps et de la composition dans le domaine de température 1300-1600°C. La loi de croissance des cristaux est en $t^{1/3}$ sans déformation apparente de la courbe de distribution des tailles. L'énergie d'activation du processus de croissance est de 85 ± 20 kcal. La continuité de la phase WC varie de façon significative en fonction de la composition.

Au cours des opérations de frittage, les carbures industriels WC-Co sont le siège d'un phénomène de croissance des cristaux de carbure de tungstène WC accompagné au début par un phénomène de densification correspondant à la disparition des pores de l'échantillon préfritté. La croissance des cristaux correspond à la diminution de l'énergie interfaciale du système biphasé et il est raisonnable de décomposer le mécanisme global de croissance en deux étapes, dissolution et précipitation de la phase solide WC au contact de la phase liquide riche en cobalt d'une part, et diffusion dans la phase liquide d'autre part. La cinétique de croissance peut donc *a priori* être déterminée, soit par le phénomène de diffusion à l'intérieur du solvant, soit par les réactions d'interfaces solide-liquide.

Ainsi, dans le modèle de H. E. Exner et H. Fischmester ([1]), la croissance est commandée par les réactions d'interfaces et le diamètre moyen des cristaux de WC croît suivant une loi en $t^{1/2}$. Par contre, de nombreux cas expérimentaux montrent une loi de croissance en $t^{1/3}$, par exemple A. J. Ardell ([2]) pour la croissance de précipités dans les alliages Ni-Al, A. F. Smith ([3]) pour les précipités de manganèse dans les alliages de magnésium, et R. Warren ([4]) pour NbC-Co, NbC-Ni, NbC-Fe. Il s'agit alors en général d'un processus de grossissement contrôlé par la diffusion et dans la plupart des cas de cristaux assez dispersés dans la matrice solvant. Les modèles de G. W. Greenwood ([5]) et de C. Wagner ([6]) où le rayon moyen croît comme $t^{1/3}$ sont les mieux adaptés à ce cas.

Des échantillons préfrittés à 1000°C d'origine industrielle sont donc frittés dans le domaine de température 1300-1600°C, à l'intérieur de creusets de graphite placés sous un vide secondaire. Après ce traitement, les échantillons polis et attaqués par les méthodes classiques sont analysés par les méthodes de l'analyse métallographique quantitative proposées par C. S. Smith, L. Guttman ([7]) et R. L. Fullman ([8]) et qui permettent de mesurer statistiquement le libre parcours moyen dans la phase cobalt, les caractéristiques de la courbe de distribution des cristaux de WC et

donc le diamètre moyen de ces cristaux et le diamètre le plus probable, enfin la continuité définie comme la proportion de la surface des cristaux de WC jointifs à d'autres cristaux de WC.

Le premier stade de la transformation correspond à la densification, c'est-à-dire à la disparition des pores de l'échantillon préfritté qui est analysé en mesurant la densité de l'échantillon. Ce stade est rapide surtout à son début : au bout de 2 h 30 mn à 1 450°C, la densité macroscopique atteint pratiquement la densité théorique. La dimension des cristaux varie peu au cours de la densification.

Le second stade de la croissance a été étudié pendant des temps compris entre 2 et 100 h. Au cours de cette cinétique, la forme de la courbe de répartition de la taille des cristaux ne varie pas sensiblement. Elle est représentée en première approximation par la loi exponentielle

$$\Phi(d_{WC}) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \mathrm{Log}^2 \frac{d_{WC}}{d^*_{WC}}\right],$$

où d_{WC} représente la valeur moyenne de la dimension d'un cristal et d^*_{WC} la valeur la plus probable de cette répartition. Par contre, le diamètre le plus probable et le diamètre moyen $\bar{d}_{WC}$ augmentent en fonction du temps. La méthode d'analyse linéaire des coupes métallographiques utilisée donne directement le diamètre moyen des cristaux et montre qu'à une température donnée ce diamètre augmente suivant une loi en $t^{1/3}$:

$$\bar{d}_{WC} = \bar{d}_{0WC} + kt^{\frac{1}{3}}.$$

La relation déduite de la courbe de répartition des dimensions permet d'étendre ce résultat au diamètre le plus probable.

La constante k pour une granulométrie de départ donnée ne dépend que de la température. En effet, elle ne dépend ni de la proportion de cobalt ni du libre parcours moyen de la phase cobalt. Cette invariance montre que la diffusion à longue distance dans la phase solvant n'est pas l'étape lente de la cinétique. La variation k avec la température montre que le processus de croissance est activé thermiquement et donne une énergie d'activation de 85 ± 20 kcal.

La mesure du libre parcours moyen l_{Co} et la continuité de la phase WC permet de définir la disposition des cristaux de WC les uns par rapport aux autres. Ces deux quantités sont d'ailleurs reliées au diamètre moyen d_{WC} par la relation

$$1 - C = \frac{f_{Co}}{1 - f_{Co}} \frac{\bar{d}_{WC}}{l_{Co}},$$

où f_{Co} représente la fraction volumique de cobalt. Le libre parcours moyen varie en fonction du temps selon une loi, en $t^{1/3}$ avec une énergie d'activation de 90 ± 20 kcal, il en résulte que la continuité varie elle-même en fonction du temps et de la température pour une proportion de cobalt

donnée. Cependant cette variation est en général assez lente. Pour un même temps et une même température, l'évolution de la continuité en fonction de la proportion de cobalt est plus intéressante. Pour des proportions en cobalt comprises entre 18 et 55 % en volume, la continuité est proportionnelle au carré de la fraction de WC, ce qui peut s'interpréter comme une répartition désordonnée des cristaux en remarquant que la fraction de surface recouverte par des cristaux est proportionnelle à la densité des cristaux. Pour les teneurs inférieures à 18 % de cobalt, la continuité est supérieure à la valeur extrapolée à partir des données du domaine 18-55 %. Cette augmentation de la continuité manifeste un mouvement coopératif de tassement des cristaux de WC et peut correspondre à la formation d'une « charpente » ou d'un « squelette » de cristaux de carbure.

[Contrat de recherche DRME 67.34.405.]

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) H. E. Exner et H. Fischmeister, *Z. Metall.*, 57, 1966, p. 187.
(2) A. J. Ardell, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 511.
(3) A. F. Smith, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 1867.
(4) R. Warren, *J. Less Common Metals*, 17, 1969, p. 65.
(5) G. W. Greenwood, *Acta Met.*, 4, 1956, p. 243.
(6) C. Wagner, *Z. Electrochem.*, 65, 1961, p. 581.
(7) C. S. Smith et L. Guttman, *Trans. A. I. M. E.*, *J. Metals*, 1, 1953, p. 81.
(8) R. L. Fullman, *Trans. A. I. M. E.*, *J. Metals*, 3, 1953, p. 447.

(Laboratoire de Chimie minérale industrielle, Faculté des Sciences, 14-Caen, Calvados.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Élimination des traces de fer dans le cuivre de haute pureté par la chromatographie d'échange d'ions et par électrolyse.* Note (*) de MM. **Jacques Le Héricy, Mario Nardin** et **Vu Quang Kinh**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'élimination des traces de fer dans le cuivre étant pratiquement impossible par la méthode de la zone fondue, les auteurs ont effectué une purification préliminaire du cuivre en cet élément par les techniques d'échange d'ions et d'électrolyse. En partant de cuivre de haute pureté (99,999 %), la teneur en fer a pu être abaissée, dans les meilleurs cas, de 0,5 à $0,1.10^{-6}$ et le rapport de résistivité électrique à basse température R 294°K/R 4,2°K augmenté de 2 000 à 7 000.

Le fer devient l'impureté prépondérante du cuivre purifié par la méthode de la zone fondue flottante en restant à une teneur de $0,5.10^{-6}$ (poids), voisine de celle du métal d'origine (cuivre de haute pureté, de titre conventionnel 99,999 %). De par son très fort coefficient d'influence sur la résistivité électrique du cuivre (20 μΩ.cm/at % Fe, à comparer à 0,2 μΩ.cm/at % Ag, et 9,2 μΩ.cm/at % S), le fer limite considérablement la valeur du rapport des résistivités mesurées à la température ambiante et à la température de l'hélium liquide R 294°K/R 4,2°K, paramètre considéré comme un critère de la pureté globale du cuivre. L'augmentation de ce rapport, d'une valeur de 1500 à 2 000 sur le métal de départ à une valeur d'environ 5 000 sur le métal de zone fondue, est essentiellement due à la réduction d'un facteur 10 environ des teneurs en arsenic, antimoine, argent, or, zinc, soufre et phosphore. Ces éléments se trouvent alors à des concentrations de l'ordre de 10^{-8} (ou $\leq 10^{-8}$ pour certaines) dans le cuivre de zone fondue. Il apparaît donc que le cuivre est notablement purifié en certains éléments par un traitement de fusion de zone [(1), (2)], mais qu'il serait très avantageux d'en extraire au préalable les dernières traces de fer.

Dans ce but, nous nous sommes orientés vers une purification du cuivre par électrolyse et par échange d'ions sur résine. En effet, nous avions déjà abaissé la teneur en fer du cuivre O. F. H. C. (99,98-99,99 %) de 3 à $0,5.10^{-6}$ par double électrolyse en milieu sulfate suivant le principe de l'anode soluble (2). En outre, les excellents résultats obtenus sur la purification du fer et du nickel par échange d'ions nous incitaient à appliquer cette méthode au cas du cuivre [(3), (4)].

Les électrolyses ont été effectuées avec des anodes insolubles en platine et des cathodes constituées d'une mince feuille de cuivre de haute pureté, sur lesquelles on a déposé de 30 à 70 % de la quantité de cuivre en solution avec une densité de courant de 14 A/dm^2 à la température ambiante. Les électrolytes ont été préparés pour attaque de cuivre de haute pureté avec les acides de qualité analytique les plus purs. Nous avons utilisé,

soit des solutions de nitrate de cuivre 1 M avec une acidité en $HNO_3 < 0,4$ N, soit des solutions de sulfate de cuivre 0,7 M avec une acidité en H_2SO_4 de l'ordre de 2 N.

Le principe de la séparation entre le fer et le cuivre par échange d'ions est basé sur la différence des coefficients de partage de ces éléments entre la résine anionique Dowex 1 et une solution de chlorure cuivrique. Celle-ci est obtenue par attaque du cuivre de haute pureté par de l'acide chlorhydrique concentré en présence d'un peu d'eau oxygénée pour accélérer la réaction. Amenée en milieu HCl 5 M, elle passe ensuite sur une colonne de résine anionique Dowex 1×8, 200-400 mesh, de 60 cm de longueur et de 5 cm de diamètre. Le cuivre Cu_{II} progresse plus lentement dans la résine que le fer Fe_{II} par suite de son cœfficient d'élution plus faible ($É_{Cu_{II}}$ 0,4; $É_{Fe_{II}}$ 1,4) tandis que le fer Fe_{III} y est fortement fixé ($É_{Fe_{III}}$ 0,004). Une solution HCl 4 M permet ensuite d'éluer le cuivre Cu_{II} ($É_{Cu_{II}}$ 0,7; $É_{Fe_{II}}$ 1,8). L'avancement du front des solutions en fonction du temps (chromatogramme) suit une relation établie antérieurement par l'un de nous [3], qui nous a permis de déterminer la longueur de colonne et les volumes de solution pour que le fer Fe_{II} sorte de la colonne bien avant le cuivre II et que l'on puisse isoler les deux éléments en deux fractions distinctes. L'électrodéposition du cuivre étant beaucoup plus aisée en milieu nitrate qu'en milieu chlorure, nous avons effectué une permutation des ions Cl^- en NO_3^- sur une résine cationique Dowex 50. Dans ce but, l'excès d'acide de la fraction $CuCl_2$ est chassé par ébullition dans un ballon de quartz transparent (le pyrex pouvant entraîner une pollution en fer). On fait alors passer une solution d'acidité comprise entre 0,1 et 0,4 N HCl sur une résine Dowex 50 W×8, 200-400 mesh, qui retient fortement le cuivre Cu_{II} (coefficient de partage $\lambda_{Cu_{II}} \simeq 30$). La résine est lavée avec une solution normale HNO_3 ($É_{Cu}$ 0,1) pour éliminer les ions chlore. En éluant ensuite avec de l'acide nitrique HNO_3, 5 N ($É_{Cu}$ 0,54), on obtient une solution de nitrate cuivrique dont l'excès d'acide est chassé par ébullition de façon à avoir un milieu $HNO_3 < 0,4$ N. L'extraction du cuivre par électrolyse de cette solution est effectuée dans les conditions mentionnées plus haut. Cette solution a aussi servi d'électrolyte pur pour la purification de cuivre de haute pureté par double électrolyse suivant le principe de l'anode soluble, avec les conditions suivantes : électrolyte à 25 g Cu/l, pH 2, densité de courant à la cathode ~ 2 A/dm^2.

Quelques essais de séparation du fer des solutions de sulfate de cuivre faiblement acides (H_2SO_4, 0,1 N) ont été entrepris sur une résine Dowex 1×8 ($É_{Cu_{II}}$ 1,54, $É_{Fe_{II}}$ 0,132). Une telle solution est favorable à la fixation de Fe_{III}, mais présente une faible solubilité en cuivre exigeant de travailler sur un grand volume de liquide. L'électrolyse ultérieure nécessite de concentrer la solution et d'ajouter de l'acide sulfurique pour être dans les conditions exposées plus haut.

Toutes les cathodes obtenues ont été fondues pendant 15 mn en creuset de graphite pyrolithique de haute pureté sous un vide de 10^{-6} torr au moment de la fusion. Le dégazage du bain qui en résulte participe à la purification des cathodes. Une indication de la pureté globale atteinte nous est donnée par la mesure de la résistivité électrique à la température de l'hélium liquide. Des dosages de fer par radioactivation aux neutrons nous ont permis de contrôler sur plusieurs lingotins, l'efficacité des procédés utilisés pour l'élimination de cette impureté. Nous avons, d'autre part, vérifié par activation aux neutrons thermiques que les teneurs globales en soufre et en chlore des échantillons de cuivre provenant d'une électrolyse en milieu nitrate ou sulfate restent inférieures ou égales à 10^{-6}. Les valeurs du rapport R 294°K/R 4,2°K, ainsi que les teneurs en fer dans les différents cas, sont rassemblées dans le tableau, où elles peuvent être comparés à celles du métal d'origine.

De l'ensemble de ce tableau, il ressort que les meilleurs résultats sont obtenus par une extraction électrolytique du cuivre d'une solution de nitrate. Dans les meilleurs cas, la teneur en fer est abaissée à $0{,}1 . 10^{-6}$ et le rapport de résistivité porté à 7 000. La purification sur résine des solutions de sels de cuivre conduit aux teneurs moyennes en fer de 0,2 ([5]) à $0{,}4 . 10^{-6}$, avec des rapports de résistivité de 3 à 4 000. Étant donné le volume des solutions à traiter sur un lit de résine important, la pureté très ordinaire de ces résines, et la multiplicité des opérations, on peut craindre des pollutions accidentelles en fer ou en certains autres éléments, ainsi que le suggé-

TABLEAU

Résistivité électrique à basse température (4,2°K) et teneur en fer de lingotins de cuivre purifié par électrolyse et par échange d'ions.

	Procédé de purificatio.	$\frac{R\ 294°K}{R\ 4{,}2°K}$.	Teneur en fer (10^{-6} poids).
A	Métal d'origine ([6]), cuivre 99,999 %	∼2 000	∼0,5
B	Électrolyse, solution de nitrate Extraction de 30 à 70 % du métal	5 000	0,3
		3 000	–
		5 400	–
		7 000	0,1
C	Électrolyse, solution de sulfate	3 000	0,3-0,4
D	Solution de sulfate purifiée deux fois sur résine anionique, puis électrolysée	1 600	$0{,}3_5$
E	Solution $CuCl_2$ échangée sur résine anionique, puis transformée en nitrate sur résine cationique	3 800	$0{,}3_6$
	Électrolyse, extraction de 60 % du cuivre dissous	500	0,3
F	Solution $CuCl_2$ échangée sur résine anionique, puis transformée en nitrate sur résine cationique Double électrolyse, anode soluble	3 000	$0{,}2_5$-0,3

reraient dans certains cas, les valeurs du rapport de résistivité inférieures à celles du métal d'origine (cas D et E). Nos recherches sur la préparation de cuivre exempt de fer va donc s'orienter vers l'étude des meilleures conditions d'électrolyse en solution de nitrate afin d'obtenir des teneurs en cet élément inférieures à $0{,}1.10^{-6}$, valeur jusqu'ici la plus basse qui ait jamais été atteinte.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) J. Le Héricy, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 1509.
(2) J. Le Héricy, *Ann. Chimie*, 1, n° 3-4, 1966, p. 129.
(3) Vu Quang Kinh, *Le fer de très haute pureté*, Colloque International du C. N. R. S., 26-30 septembre 1966; Publié dans *Mém. Sci. Rev. Mét.*, 65, 1968, p. 49.
(4) Vu Quang Kinh et M. Nardin, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 307. M. Nardin, A. Wache, Vu Quang Kinh, *Mém. Sci. Rev. Mét.* 66, 1969, p. 311.
(5) J. S. Smart Jr, A. A. Smith et A. J. Philips, *Trans. A. I. M. E.*, 1941, 143, p. 272.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Substitutions oxygène-fluor dans la pyrochlore* $Cd_2Nb_2O_7$. Note (*) de MM. **Daniel Laguitton** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons préparé le composé $Cd_2Ti_2O_5F_2$. Il cristallise dans le système cubique type pyrochlore. Il forme une solution solide cubique continue avec $Cd_2Nb_2O_7$.

Dans une Note précédente, nous signalions l'existence de pyrochlores $Cd_2NbM^{IV}O_6F$ avec M = Ti, Zr, Hf, Ge, Sn [1]. Les 56 positions du réseau anionique de ces composés (groupe spatial) $Fd3m$ n° 227) se répartissent en deux groupes : 48 (*f*) et 8(*a*), les cations A et B de la formule $A_2B_2X_7$ se trouvant respectivement dans les positions 16 (*c*) et 16 (*d*) [2]. Les valeurs très voisines des facteurs de diffusion des ions O^{2-} et F^- ne permettent pas de déduire de l'étude de l'intensité des raies du spectre de ces composés, la répartition des anions dans les positions 48 (*f*) et 8 (*a*) et il apparaît *a priori*, aussi logique de supposer une répartition statistique dans les deux sortes de positions, qu'une répartition de O^{2-}

Tableau.

$Cd_2Ti_2O_5F_2$.

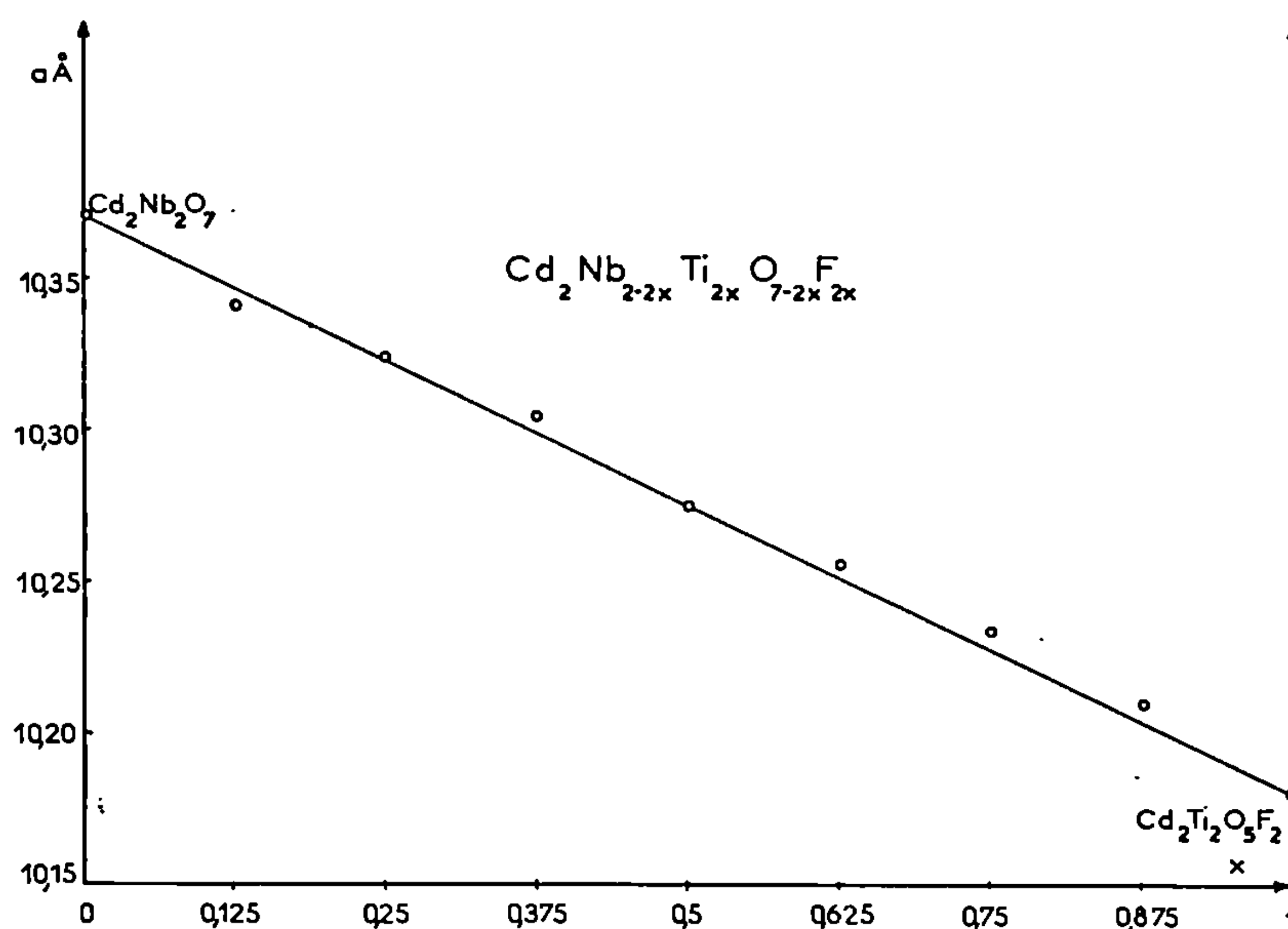
h k l.	$d_{exp.}$	$d_{calc.}$	I.	*h k l.*	$d_{exp.}$	$d_{calc.}$	I.
1 1 1	5,862	5,876	20	7 3 1 / 5 5 3	1,323	1,325	2
3 1 1	3,065	3,069	5	8 0 0	1,273	1,272	3
2 2 2	2,937	2,938	100	7 3 3	1,242	1,243	1
4 0 0	2,547	2,544	21	8 2 2 / 6 6 0	1,198	1,199	0,5
3 3 1	2,330	2,335	23	7 5 1 / 5 5 5	1,174	1,175	2
5 1 1 / 3 3 3	1,955	1,958	4	6 6 2	1,167	1,167	16
4 4 0	1,795	1,799	46	8 4 0	1,137	1,138	10
5 3 1	1,720	1,720	5	9 1 1 / 7 5 3	1,116	1,117	4
6 2 2	1,533	1,534	34				
4 4 4	1,467	1,469	9				
7 1 1 / 5 5 1	1,425	1,425	1				

Cubique : $a = 10,179 \pm 0,001$ Å

en 48 (*f*) et de F^- en 8 (*a*). Nous avons alors essayé de voir s'il était possible de substituer plus de 8 anions fluor aux 56 anions oxygène de la maille pyrochlore; E. Aleshin [3] signale l'existence de telles pyrochlores.

PRÉPARATION DE LA PYROCHLORE $Cd_2Ti_2O_5F_2$. SOLUTION SOLIDE AVEC $Cd_2Nb_2O_7$. — Nous avons préparé la pyrochlore $Cd_2Ti_2O_5F_2$ par réaction en tube scellé de nickel, du mélange $CdO + CdF_2 + 2TiO_2$, à 1 000°C pendant 24 h. Toutes les raies du spectre de poudre sont indexables en cubique faces centrées avec les extinctions et les intensités relatives caractéristiques de la structure pyrochlore (tableau). Le paramètre de la maille cubique est $a = 10{,}179 \pm 0{,}002$ Å.

Le niobate de cadmium $Cd_2Nb_2O_7$ cristallise également dans le système pyrochlore avec une maille cubique de paramètre $a = 10{,}370 \pm 0{,}002$ Å ([4]).



Nous avons donc envisagé l'existence de solutions solides entre $Cd_2Nb_2O_7$ et $Cd_2Ti_2O_5F_2$.

Des mélanges en proportions calculées de ces deux composés ont été chauffés à 1 000°C pendant 24 h en tubes scellés de nickel. Nous avons alors constaté que la solution solide $Cd_2Nb_{2-2x}Ti_{2x}O_{7-2x}F_{2x}$ est continue pour des valeurs de x allant de 0 à 1. La figure représente les variations du paramètre de la maille cubique en fonction de x. Ces paramètres ont été calculés par la méthode d'extrapolation de Bradley et Jay.

La pyrohydrolyse de ces composés, utilisée pour en vérifier la teneur en fluor, conduit à de nouvelles phases pyrochlore non stœchiométriques de formule générale $Cd_2Nb_{2-2x}Ti_{2x}O_{7-x}$ qui font partie du système $Cd_2Nb_2O_7$-$CdTiO_3$ que nous étudions actuellement.

L'existence de $Cd_2Ti_2O_5F_2$ montre que la répartition de 48 O^{2-} en 48 (*f*) et 8 F^- en 8 (*a*) ne conditionne pas la stabilité des pyrochlores oxyfluorées puisque dans ce composé, huit des positions 48 (*f*) au moins sont occupées par des ions F^-. Une répartition désordonnée des atomes

d'oxygène et de fluor dans le réseau anionique semble donc être la plus probable. Cette hypothèse est renforcée par l'existence de la solution solide cubique continue entre $Cd_2Nb_2O_7$ et $Cd_2Ti_2O_5F_2$.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) D. LAGUITTON et J. LUCAS, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 105.
(2) A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 1704.
(3) E. ALESHIN et R. ROY, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45, 1962, p. 18.
(4) F. JONA, G. SHIRANE et R. PEPINSKY, *Phys. Rev.*, 98, 1955, p. 903.

(*Laboratoire de Chimie minérale D,*
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Substitution du fluor à l'oxygène dans le gallate de magnésium.* Note (*) de MM. **Noël Baffier** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le fluor a été substitué à l'oxygène dans $MgGa_2O_4$ jusqu'à concurrence de 6,8 atomes de fluor par maille. Les mesures de densités montrent que les composés obtenus présentent des lacunes métalliques.

Puisque l'ion fluor a un rayon ionique du même ordre que celui de l'ion oxygène divalent, il est possible de le substituer à l'oxygène dans diverses structures ioniques, en particulier dans les spinelles et les grenats [(1) à (6)]. Certains auteurs ont obtenu des composés stœchiométriques [(1), (2), (4), (5), (6)], d'autres ont relevé l'existence de lacunes métalliques (3). Dans la plupart des fluorures étudiés, les cations pouvaient présenter des états de valence différents. Afin de préciser ce problème, nous avons choisi, pour y introduire l'ion F^-, le spinelle $MgGa_2O_4$, dont les cations Mg^{2+} et Ga^{3+} ont des valences fixes. L'équilibre électrique de la structure est réalisé grâce à la compensation des charges (remplacement de Ga^{3+} par Mg^{2+}).

La préparation de ces spinelles fluorés, qui peuvent s'obtenir par réaction en phase solide d'un mélange approprié de Ga_2O_3, MgO et MgF_2, se heurte à deux difficultés majeures : l'hydrolyse de MgF_2 et l'analyse des composés qui ne peuvent être obtenus directement.

1° Le fluorure de magnésium est instable vis-à-vis de l'eau à haute température. Celui-ci subit en effet en fonction du temps et de la température, une perte de poids pouvant atteindre 35 % suivant la réaction d'hydrolyse :



$$MgF_2 + H_2O \rightarrow MgO + 2\,HF.$$

Nous avons ainsi rejoint les études de Deadmore (7) et de Messier (8) relatives à l'hydrolyse de MgF_2.

Malgré l'état des produits de départ (composés séchés à 800°C pendant plusieurs jours, conservés à l'étuve à 120°C et recuits à 800°C avant la préparation), et des conditions expérimentales variées (four à atmosphère contrôlée : azote ou argon très purs préalablement passés sur dessiccateur à 800°C), il s'est révélé qu'en présence des quelques traces d'eau restantes, de Ga_2O_3, et surtout de MgO, le fluorure de magnésium se décomposait encore plus rapidement que s'il avait été seul.

Nous avons donc été obligés d'effectuer la préparation sous vide :

— une tentative de préparation en ampoule de silice scellée à 1200°C a conduit à l'obtention de cristaux transparents de forme allongée dont l'analyse par spectrographie d'émission a révélé la présence, en faible quantité, de silicium provenant sans doute de l'attaque du quartz de l'ampoule;

— la deuxième série d'expériences a été faite à 1100°C directement dans un four sous vide (10^{-2} à 10^{-3} mm de mercure). Les composés étaient préalablement chauffés à 400°C sous vide pendant 24 h pour éliminer au maximum les traces d'humidité. Malgré ces précautions, une partie de MgF_2 s'est hydrolysée en MgO facilement repérable sur les clichés Debye-

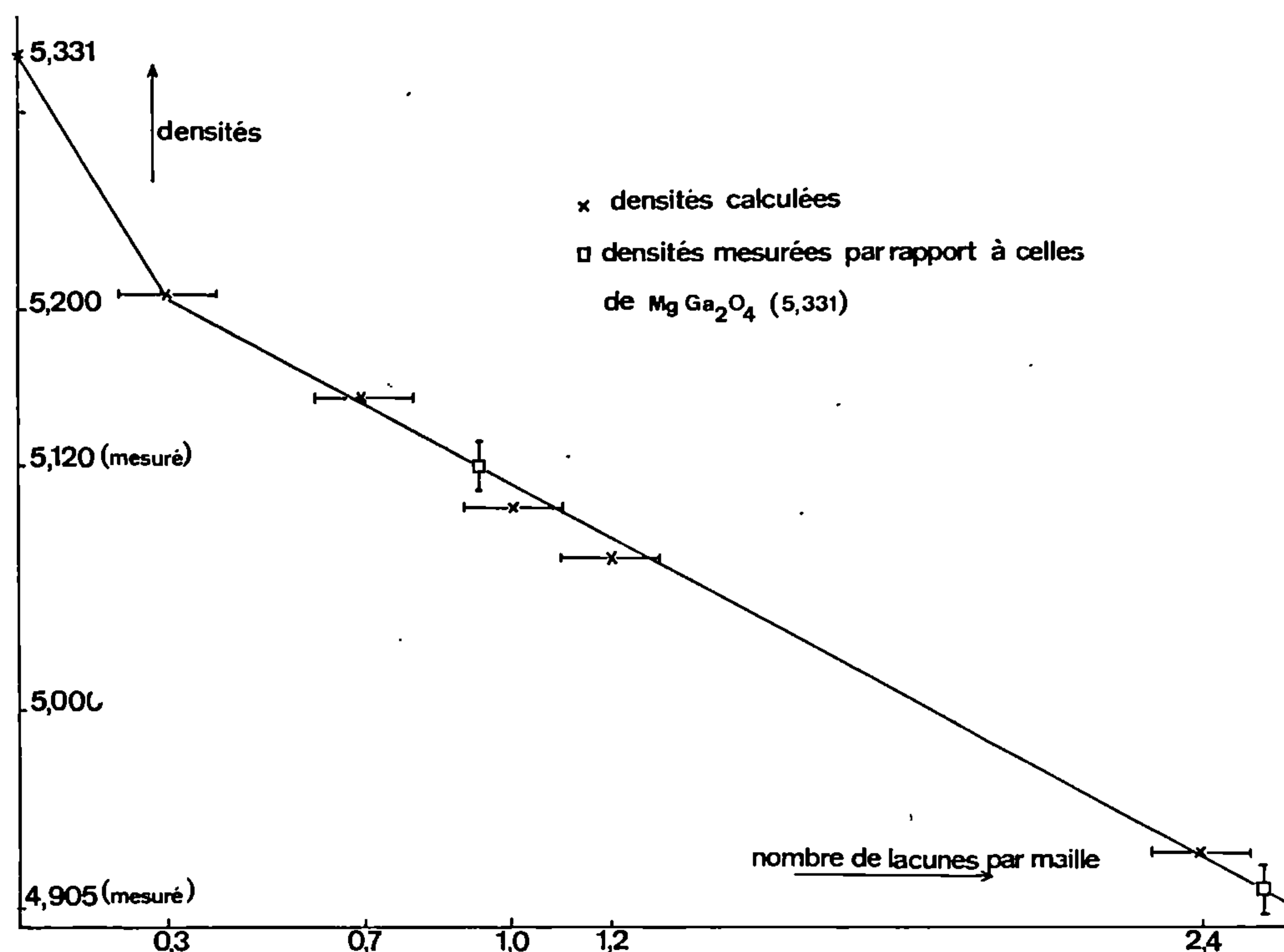


Fig. 1.

Scherrer. L'excès de MgO peut être éliminé par lavage à l'acide chlorhydrique dilué et dosé par gravimétrie et polarographie. On a finalement obtenu des composés de structure spinelle parfaitement cristallisés.

2° L'analyse de ces spinelles est assez délicate. Nous avons effectué une réduction par l'hydrogène à 1100°C pendant 36 h. Le fluor contenu dans les échantillons a été détecté et analysé de trois façons différentes :

— par production d'acide fluorhydrique H. F.;

— par analyse gravimétrique des métaux;

— par R. M. N. ^{19}F sur appareil « DP 60 » à 56,4 MHz.

L'oxygène a été dosé par différence. Les composés ne répondent pas à une formule simple. On peut noter qu'ils ne présentent plus la couleur blanche de $MgGa_2O_4$.

Cinq composés ont été préparés et analysés.

Dans l'hypothèse généralement admise d'un réseau anionique compact (32 atomes d'oxygène et de fluor), l'analyse gravimétrique des métaux conduit à une certaine concentration de lacunes métalliques qui est seule compatible avec les mesures des densités (*fig.* 1).

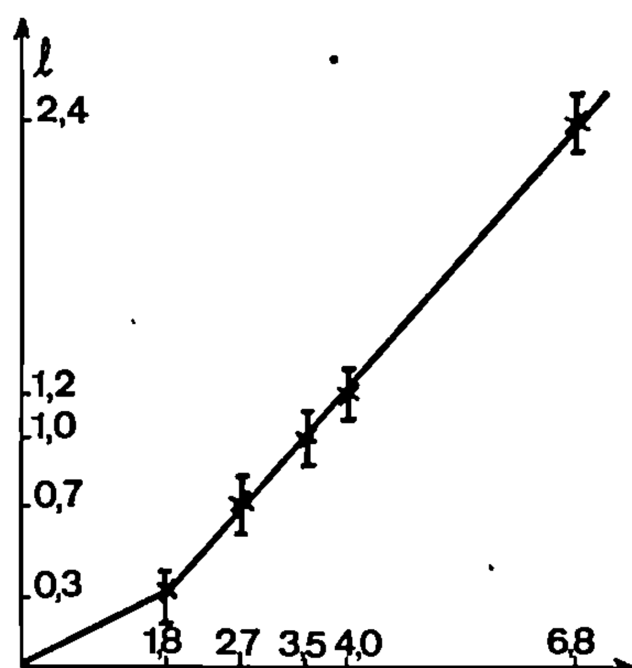


Fig. 2. — Variation du nombre de lacunes en fonction du nombre d'atomes de fluor par maille.

Le tableau donne la formule des composés obtenus (Δ représente le nombre de lacunes par maille) et le paramètre *a* en angströms :

N°.		*a*.
1.	$Mg_8\ Ga_{16}\Delta_0 O_{32} F_0$	8,280
2.	$Mg_{8,5}\ Ga_{15,2}\Delta_{0,3} O_{30,2} F_{1,8}$	8,287
3.	$Mg_{8,3}\ Ga_{15,0}\Delta_{0,7} O_{29,3} F_{2,7}$	8,289
4.	$Mg_{8,3}\ Ga_{14,7}\Delta_{1,0} O_{28,5} F_{3,5}$	8,291
5.	$Mg_{8,2}\ Ga_{14,6}\Delta_{1,2} O_{28} F_4$	8,292
6.	$Mg_{7,65} Ga_{14,0}\Delta_{2,4} O_{25,2} F_{6,8}$	8,298

Dans les conditions expérimentales où nous avons opéré, il n'a pas été possible de préparer un spinelle contenant plus de 6,8 fluor par maille. La figure 2 montre la variation linéaire du nombre de lacunes avec le nombre de fluor par maille, sauf pour les taux très faibles de substitution ($F/O + F \not< 0{,}05$).

Cette singularité se retrouve sur la figure 1 représentant la variation des densités calculées et mesurées dans le cas des composés n°s 4 et 6, avec le nombre de lacunes par maille.

La figure 3 montre que le paramètre varie fortement pour un taux de fluor ou de lacunes relativement faible (il passe de 8,280 Å pour $MgGa_2O_4$ à 8,287 Å pour le produit n° 2). Sa variation est ensuite linéaire. Ces composés, stables vis-à-vis de la température au moins jusqu'à 1100°C, présentent donc des lacunes métalliques. Nous rejoignons en cela les études menées par Schieber [3] sur certains ferrites fluorés.

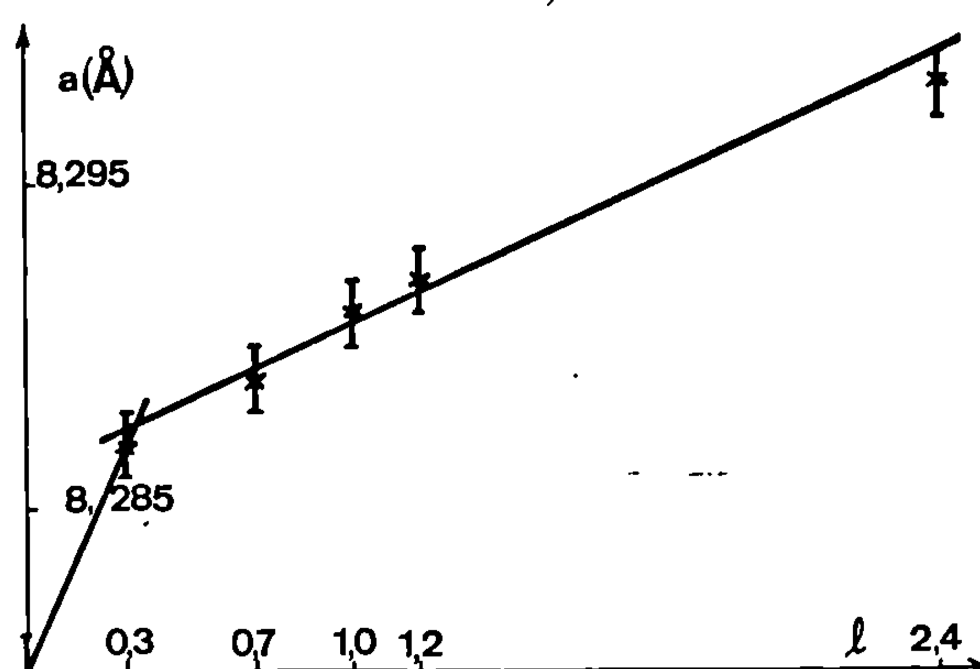


Fig. 3. — Variation du paramètre en fonction du nombre de lacunes par maille.

L'existence d'une particularité pour les faibles taux de fluor devrait se traduire par des variations anormales du facteur d'inversion. L'étude des intensités de diffraction X a été faite pour tenter de préciser cette singularité et de déterminer la localisation octaédrique ou tétraédrique des lacunes.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) MURRAY ROBBINS, *Thèse*, Polytechnic Institute of Brooklyn, juin 1962.
(2) ROBBINS, LERNER et BANKS, *J. Phys. Chim. Solids*, 25, 1963, p. 759.
(3) M. SCHIEBER, *J. Appl. Phys.*, 35, n° 3. 1964, p. 1072.
(4) ALAN SOBEL, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, p. 185.
(5) OKAZAKI, HIROTA, NEICHI et NAKAJIMA, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 1966, p. 199.
(6) ICHINOSE et KURIHARA, *J. Phys. Soc. Japan*, 20, 1965, p. 1530.
(7) DEADMORE, MACHIN et ALLEN, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 44, n° 3, 1961, p. 105.
(8) MESSIER et PASK, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, n° 9, 1965, p. 452.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le système* PbF_2-VF_3. Note (*) de MM. **Jean Ravez** et **Denis Dumora**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude du système PbF_2-VF_3 a permis de mettre en évidence trois phases nouvelles : une phase α qui dérive de $PbF_2\beta$, une phase β de formule $(Pb_{1-x}V_x)F_{2+x}$ $(0,27 \leq x \leq 0,285)$ dont le réseau correspond à une distorsion orthorhombique d'une maille fluorine, et $PbVF_5$ quadratique isotype de $BaFeF_5$.

Transposant aux systèmes MF_2-VF_3 (M = Ba, Sr, Ca) l'étude cristallochimique, que nous effectuions depuis quelques années sur les fluoferrites alcalino-terreux, J.-C. Cretenet signalait récemment l'existence de cinq phases, très voisines bien entendu de celles que nous avions nous-mêmes obtenues : $BaVF_5$, $Ba_3(VF_6)_2$, $SrVF_5$, $Sr_3(VF_6)_2$, dont les spectres

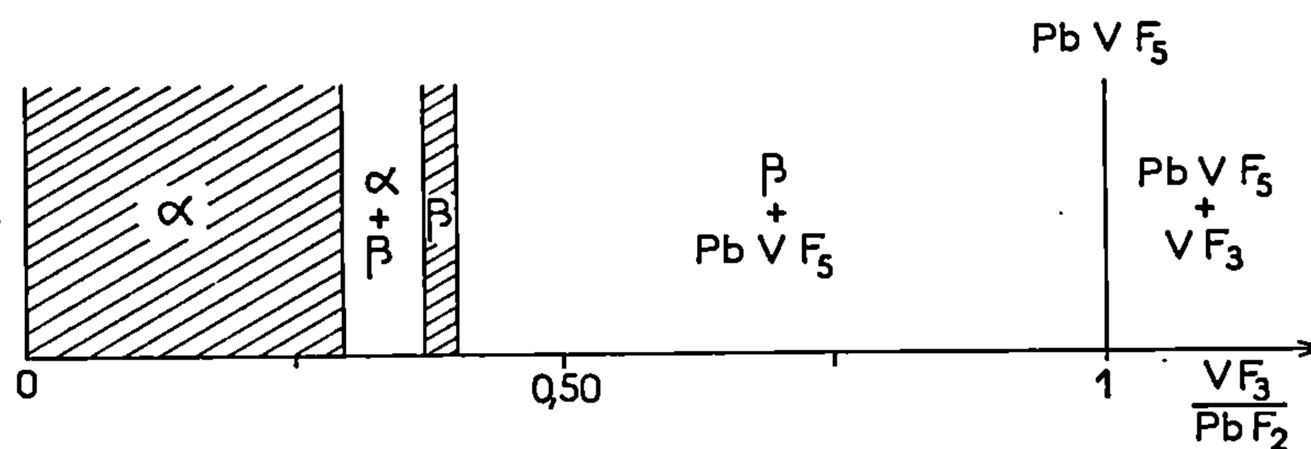


Fig. 1.

Le système PbF_2-VF_3 à 500°C.

de poudre s'indexent par isotypie avec ceux des composés homologues du fer et qui présentent les mêmes singularités structurales, $CaVF_5$ de paramètres très proches, à un facteur près, de ceux de $CaFeF_5$ et dont une variété haute température n'a pu être caractérisée que par A. T. D. [(1), (2)].

Nous avons étendu ce travail en remplaçant l'atome alcalino-terreux par le plomb. Le rayon ionique du plomb divalent ($r_{Pb^{2+}} = 1,21$ Å dans la classification de Pauling pour la coordinence 6) est intermédiaire en effet entre celui du strontium ($r_{Sr^{2+}} = 1,13$ Å) et celui du baryum ($r_{Ba^{2+}} = 1,35$ Å).

Les réactions de préparation sont effectuées à 500°C en tube scellé d'or. Les produits obtenus ont été soumis à des recuits de 48 h suivis de trempes à des températures comprises entre 450 et 700°C. A ces températures, c'est la variété haute température β de PbF_2, de type fluorine,

qui est stable; la transformation irréversible $PbF_2\alpha \rightarrow PbF_2\beta$ se situe, en effet, à 350°C ([3]).

L'étude radiocristallographique du système PbF_2-VF_3 a permis de mettre en évidence trois phases nouvelles : une phase α dérivant de $PbF_2\beta$, dont les limites d'existence correspondent à 500°C à $0 \leqq VF_3/PbF_2 < 0{,}29$, une phase β possédant un très petit domaine d'existence : $0{,}37 \leqq VF_3/PbF_2 \leqq 0{,}40$ (à 500°C) et $PbVF_5$ (*fig.* 1).

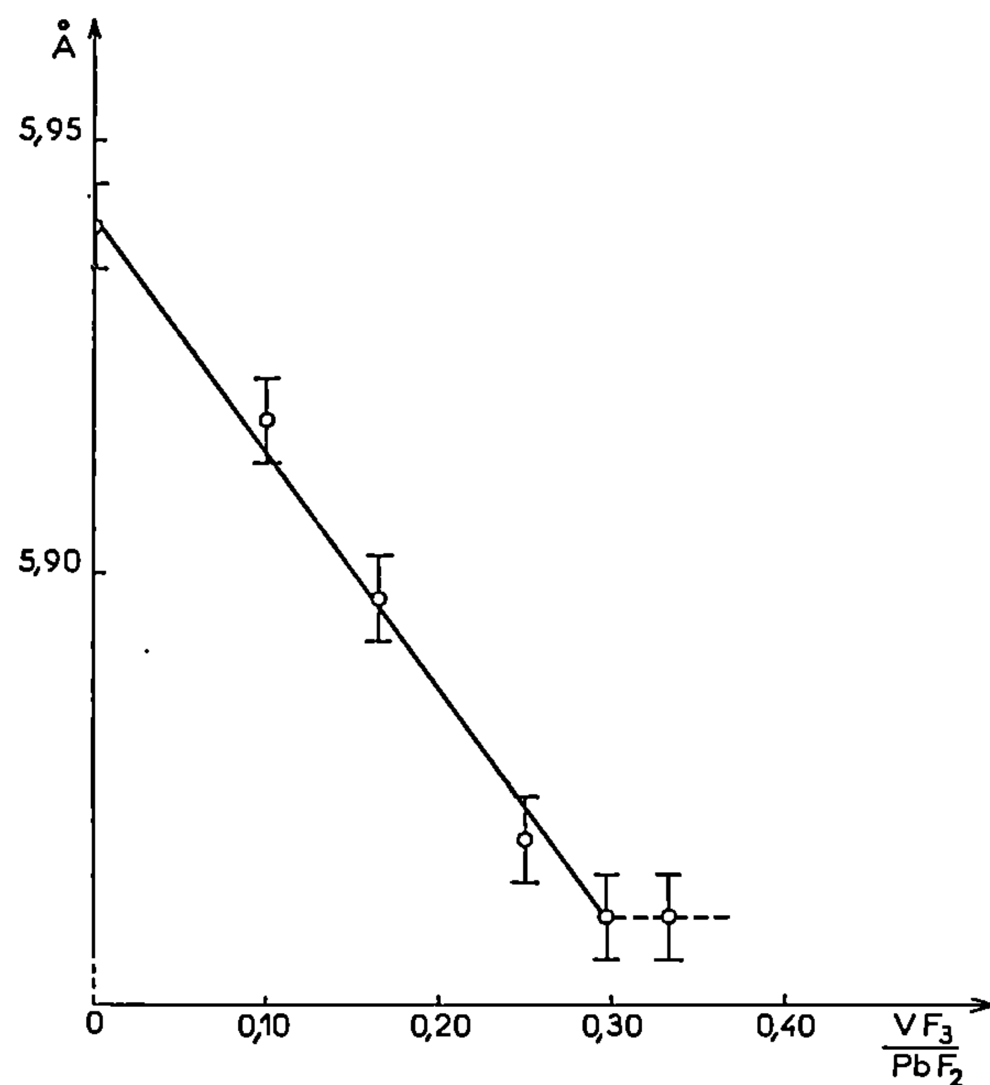


Fig. 2.

1. La phase α. — L'action de faibles quantités de VF_3 sur $PbF_2\beta$ n'en modifie pas la structure. Le paramètre de la phase cubique varie linéairement avec la composition jusqu'à la valeur limite $a = 5{,}860 \pm 0{,}005$ Å pour $VF_3/PbF_2 = 0{,}29 \pm 0{,}03$ (à 500°C); au-delà de cette valeur, un domaine biphasé apparaît : α et β coexistent (*fig.* 2).

Le mécanisme de substitution a été explicité par J. A. A. Ketelaar et P. J. H. Willems pour le système SrF_2-LaF_3 ([4]). L'ion trivalent se substitue à l'ion divalent, le fluor se plaçant dans les lacunes octaédriques de la maille fluorine :



$$Pb^{2+} + \square \rightarrow V^{3+} + F^{-}.$$

La phase α répond donc à la formule structurale $(Pb_{1-x}V_x)F_{2+x}$ $(0 \leqq x < 0{,}22)$.

2. La phase β. — La phase β possède un petit domaine d'existence pour un rapport molaire $0{,}37 \leqq VF_3/PbF_2 \leqq 0{,}40$. La figure 3 permet de comparer les spectres de β et du fluorure de plomb. Nous constatons que la phase β possède une structure orthorhombique correspondant à une distorsion du réseau cubique de la fluorine : les raies d'indice 200, 220, 311 et 400 sont détriplées, alors que les raies 111 et 222 ne subissent aucun éclatement.

Les paramètres calculés sont les suivants : $a = 6{,}011 \pm 0{,}003$ Å; $b = 5{,}732 \pm 0{,}004$ Å; $c = 5{,}584 \pm 0{,}002$ Å. Aucune variation de paramètres n'a pu être observée en fonction de la composition, qui varie peu. Le volume de la maille élémentaire de β ($v = 192{,}4 \pm 0{,}3$ Å^3) est légèrement inférieur à celui de la phase α limite $(Pb_{0,78}V_{0,22})F_{2,22}$ ($v = 201{,}2 \pm 0{,}5$ Å^3).

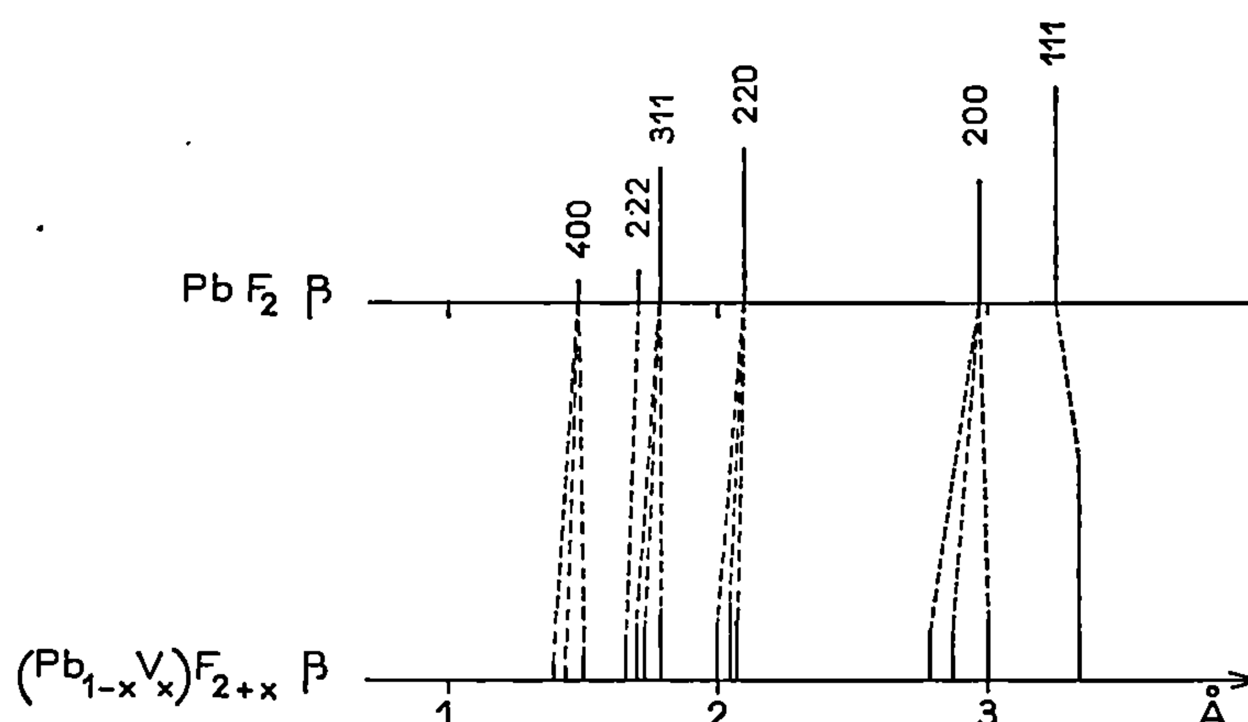


Fig. 3.

La phase β peut se formuler $(Pb_{1-x}V_x)F_{2+x}$ $(0{,}27 \leqq x \leqq 0{,}285)$. La densité mesurée pour $x = 0{,}285$ ($d_{exp} = 7{,}08 \pm 0{,}05$) impose quatre motifs formulaires par maille ($d_{calc} = 7{,}117$), résultat analogue à celui de la fluorine. Cette phase fond de manière non congruente à 513 ± 10°C.

3. La phase $PbVF_5$. — La température de fusion a été déterminée par A. T. D. : $F_{PbVF_5} = 566 \pm 7$°C. Le spectre Debye-Scherrer a pu être indexé dans le système quadratique par isotypie avec $BaFeF_5$ avec les paramètres : $a = 14{,}510 \pm 0{,}005$ Å; $c = 7{,}444 \pm 0{,}004$ Å.

La règle d'existence $(h + k + l = 2n)$ est identique à celle de $BaFeF_5$; elle implique l'un des trois groupes spatiaux : I 4, C_4^5; I $\bar{4}$, S_4^2 ou I $4/m$, C_{4h}^5. La densité mesurée ($d_{exp} = 5{,}99 \pm 0{,}04$) impose 16 motifs $PbVF_5$ par maille ($d_{calc} = 5{,}988$).

Les phases obtenues pour de faibles taux en VF_3 s'apparentent donc à $PbF_2\beta$. La phase $PbVF_5$ rapproche davantage le plomb du baryum que du strontium ([5]).

(*) Séance du 7 juillet 1969.

([1]) J. Ravez, J. Viollet, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1967, p. 1325.

([2]) J. C. Cretenet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 945.

([3]) J. Ravez, R. de Pape et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1966, p. 240.

([4]) J. A. A. Ketelaar et P. J. H. Willems, *Rec. Trav. Chim.*, 56, 1937, p. 29.

([5]) La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine nous a apporté son aide matérielle.

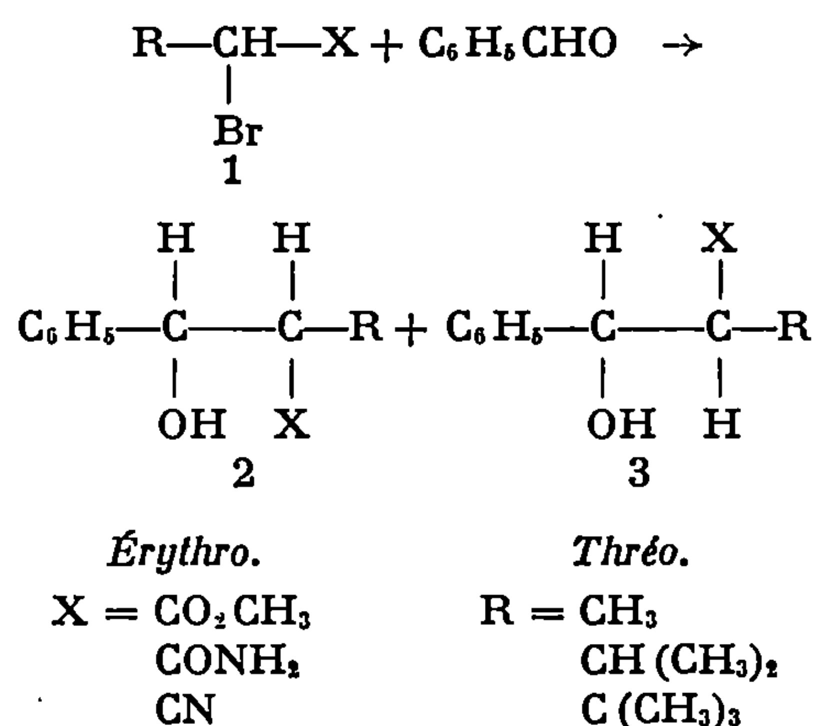
(Service de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie comparée de la condensation, en présence de zinc, du benzaldéhyde et de divers esters, amides et nitriles α-bromés.* Note (*) de Mme **Josette Canceill** et M. **Jean Jacques**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La condensation entre un dérivé α-bromé R—CHBr—X et le benzaldéhyde, en présence de zinc, conduit aux mêmes mélanges de diastéréoisomères que X soit égal à CO_2CH_3, $CONH_2$ et CN. On observe une prédominance de composé β-hydroxylé *érythro* avec R = méthyle et *thréo* lorsque R = *t*-butyle.

La réaction de Réformatzky entre un ester α-bromé du type 1 ($X = CO_2CH_3$, R variable) et le benzaldéhyde conduit à deux hydroxy-esters diastéréoisomères *érythro* 2 et *thréo* 3 dans des proportions qui varient avec la nature du groupe alcoyle R [(1), (2)].

Dans la présente Note nous comparons nos données antérieures avec celles que nous avons recueillies en remplaçant les esters α-bromés par les amides ou les nitriles correspondants (1 avec X = CN ou $CONH_2$, R variable).



Ces dérivés se condensent en effet également sur les composés carbonylés, en présence de zinc, dans les conditions de la réaction de Réformatzky pour donner les β-hydroxyamides [(3), (4)] ou les β-hydroxynitriles (5) de type 2 et 3 (avec $X = CONH_2$ ou CN).

Les réactions ont été effectuées dans le benzène à l'ébullition en présence d'un zinc en « planures » suivant un mode opératoire que nous avons décrit dans un précédent travail; les amides et les nitriles α-bromés utilisés étaient déjà connus.

Les mélanges de β-hydroxynitriles et de β-hydroxyamides diastéréo-isomères obtenus ont été analysés par R. M. N. (6). La structure *thréo* et *érythro* de ces composants (isolés à l'état de pureté par chromato-graphie sur silice) a été déduite de corrélations chimiques (7) et de l'examen de leurs spectres infrarouges et de R. M. N. (cette partie de notre travail sera détaillée ultérieurement).

Les résultats que nous avons obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

TABLEAU.

Stéréochimie des condensations entre un dérivé R—CHBr—X *et le benzaldéhyde. Pourcentage des isomères* C_6H_5—CHOH—CHR—X thréo (*t*) *et* érythro (*e*) *formés.*

	$X = CO_2CH_3$.		$X = CONH_2$.		X = CN.	
	t (%).	*e* (%).	*t* (%).	*e* (%).	*t* (%).	*e* (%).
$R = CH_3$	69	31	64	36	66	34
$R = i\text{-}C_3H_7$	53	47	45	55	55	45
$R = t\text{-}C_4H_9$	37	63	42	58	43	57

Ces données font ressortir une grande similitude dans la stéréochimie de ces trois groupes de réactions. Cette coïncidence est d'autant plus inattendue et déroutante que les structures possibles des organométalliques mis en jeu possèdent des caractéristiques nettement différentes, qu'il s'agisse des énolates ou des ène-iminates halogéno-zinciques dont la géométrie n'est guère comparable ou des dérivés organométalliques « vrais » (et dans cette hypothèse, la « grosseur » ou les polarités relatives des groupements CN, CO_2CH_3 ou $CONH_2$ devraient intervenir).

La discussion sur la nature des réactifs et sur les états de transition qui permettraient de rendre compte des résultats stéréochimiques observés dans la réaction de Réformatzky et les réactions apparentées reste donc largement ouverte.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) J. CANCEILL, J. J. BASSELIER et J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 102.

(2) J. CANCEILL, J. GABARD et J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 231.

(3) N. L. DRAKE, C. M. EAKER et W. SHENK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 677.

(4) A. V. SIVERTSEVA, *Tr. Leningr, Khim-Farmatsevt. Inst.*, 14, 1962, p. 7; *Chem. Abstr.*, 60, 1964, p. 15769 *h* (*voir* également *Chem. Abstr.*, 60, 1964, p. 15771 *c*).

(5) L. KH. VINOGRAD et N. S. VUL'FSON, *Zhur. Obscher Khim.*, 29, 1959, p. 2690; *Chem. Abstr.*, 54, 1960, p. 10940.

(6) Les spectres ont été enregistrés avec un appareil « Varian » HA 100 dans $CDCl_3$, ou, dans les cas des amides peu solubles, dans le DMSO d_6.

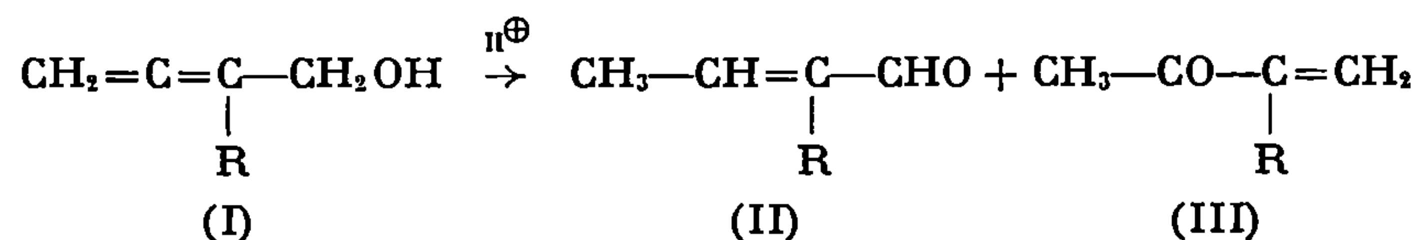
(7) Nous n'avons pas pu réaliser le passage des esters aux amides par action de l'ammoniac, même dans les conditions les plus diverses, dans le cas des composés stériquement très empêchés, R = CH $(CH_3)_2$ et C $(CH_3)_3$. Au contraire, la transformation des nitriles en amides s'effectue facilement par action de l'eau oxygénée en milieu alcalin.

(*Collège de France,*
Laboratoire de Chimie organique des Hormones,
associé au C. N. R. S.,
place Marcelin-Berthelot, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérisation d'alcools α-alléniques.* Note (*) de MM. **René Gelin**, **Michel Albrand** et Mme **Suzanne Gelin**, transmise par M. Georges Champetier.

Les alcoyl-2 butadiène-2.3 ols-1 traités par les acides phosphorique et sulfurique dilués donnent un mélange d'alcoyl-2 butène-2 als-1 et d'alcoyl-2 butène-1 ones-3. Le traitement de ces mêmes alcools par une solution aqueuse de sels mercuriques fournit des alcoyl-3 dihydro-2.5 furannes.

1. Isomérisation par les acides. — En traitant les alcools α-alléniques (I), dont nous avons donné une méthode générale de préparation ([1]), par des solutions aqueuses d'acides sulfurique ou phosphorique, nous obtenons un mélange d'aldéhydes et de cétones α-éthyléniques (II) et (III), isomères de ces alcools :



Les meilleurs résultats sont obtenus avec de l'acide sulfurique à 10 % à l'ébullition durant 1 h 30 mn et avec l'acide phosphorique à 20 % à l'ébullition durant 2 h 30 mn. Les produits formés sont entraînés à la vapeur d'eau. Les dosages des mélanges bruts sont faits par C. P. V. La teneur du mélange en cétone est plus élevée avec l'acide sulfurique qu'avec l'acide phosphorique. La composition du mélange ne varie pas avec la nature de R. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I.

R.	Acide.	Rdt brut (%).	% relatif de cétone.
CH_3	H_2SO_4	47	70
C_2H_5	H_2SO_4	55	68
C_3H_7	H_2SO_4	62	72
C_4H_9	H_2SO_4	70	67
CH_3	H_3PO_4	51	46
C_2H_5	H_3PO_4	56	44
C_3H_7	H_3PO_4	65	43
C_4H_9	H_3PO_4	72	45

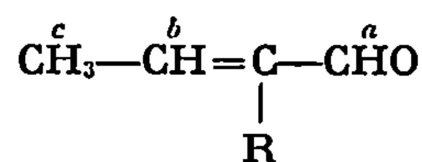
Nous avons ainsi isolé : le méthyl-2 butène-2 al-1 (II *a*), l'éthyl-2 butène-2 al-1 (II *b*), le propyl-2 butène-2 al-1 (II *c*), le butyl-2 butène-2

al-1 (II *d*), la méthyl-2 butène-1 one-3 (III *a*), l'éthyl-2 butène-1 one-3 (III *b*), la propyl-2 butène-1 one-3 (III *c*) et la butyl-2 butène-1 one-3 (III *d*). A notre connaissance, (II *c*), (II *d*) et (III *c*) ne sont pas cités dans la littérature. Les caractéristiques de ces composés sont rassemblées ci-dessous.

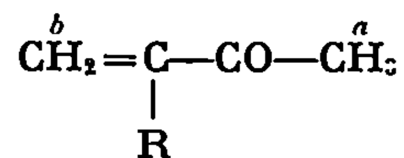
TABLEAU II.

Composé.	Formule brute.	Analyse. C % calc.	C % tr.	H % calc.	H % tr.	DNPH (F°C) tr.	DNPH (F°C) litt.	UV (éthanol) λ max (nm).
(II *a*)......	–	–	–	–	–	212	215 (2)	226 (4)
(II *b*)......	–	–	–	–	–	159	168 (3)	227
(II *c*)......	$C_7H_{12}O$	74,95	75,12	10,78	10,87	162	–	216
(II *d*)......	$C_8H_{14}O$	76,14	76,30	11,18	11,26	147	–	224
(III *a*).....	–	–	–	–	–	191	191 (5)	218
(III *b*).....	–	–	–	–	–	174	176 (6)	221
(III *c*).....	$C_7H_{12}O$	74,95	74,98	10,78	10,95	172	–	218
(III *d*).....	–	–	–	–	–	99	102 (7)	222

Spectres de R. M. N. :

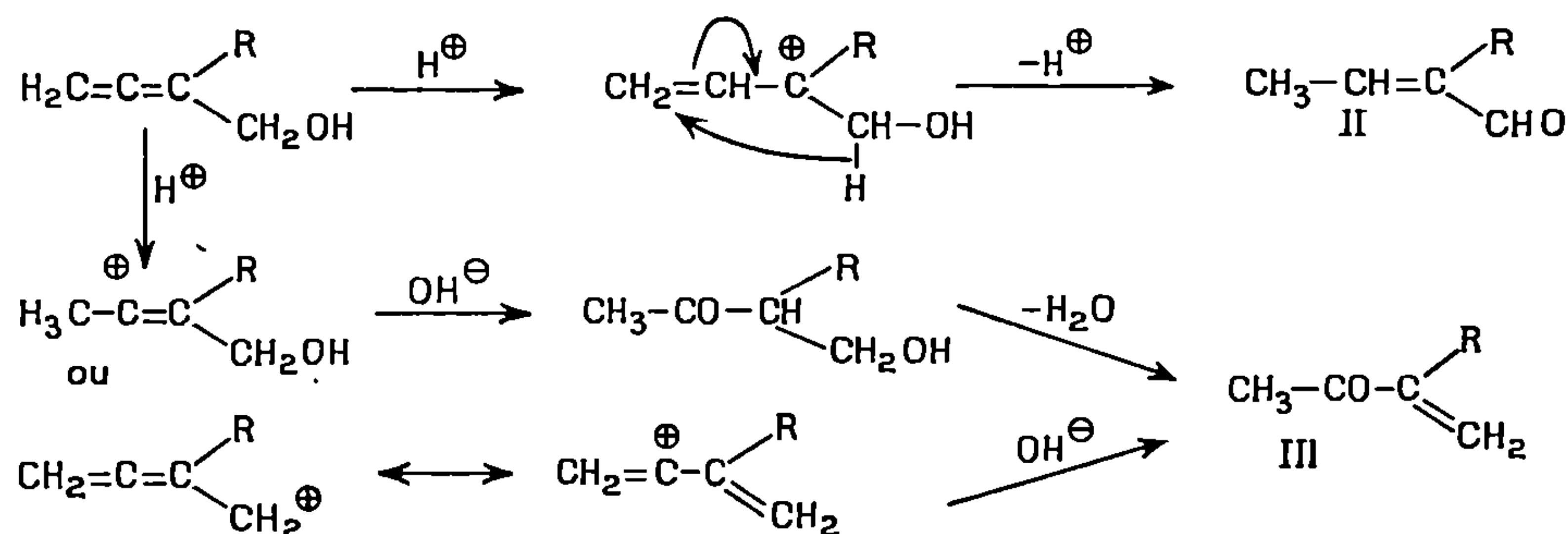


a (*s*) 8,6; *b* (*m*) entre 6,57 et 6,61; *c* (*d*) entre 1,82 et $1,95.10^{-6}$.



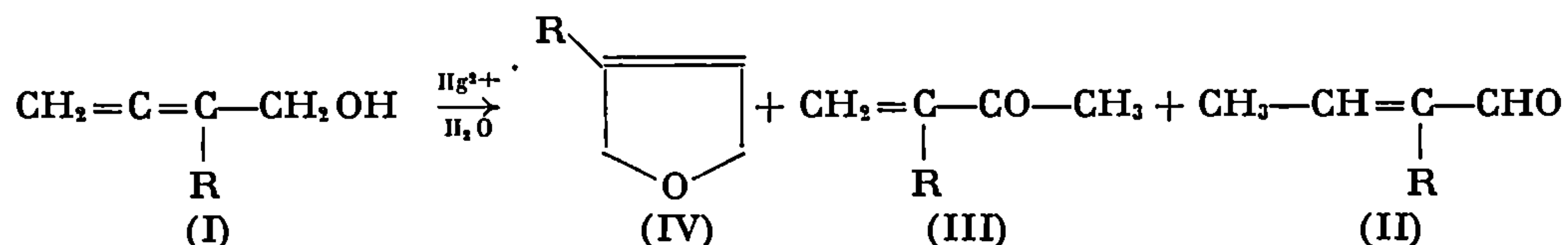
a (*s*) entre 2,26 et 2,35; *b* : deux massifs, l'un à 6–6,05; l'autre à $5,76–5,82.10^{-6}$ (9).

Si la formation de la cétone est assez facile à interpréter, celle de l'aldéhyde nécessite un transfert d'ion hydrure comme Charavel et Metzger (12) l'ont démontré dans l'oxydation du butadiène par les sels mercuriques. Nous pouvons proposer les mécanismes suivants :



2. Isomérisation par les sels mercuriques. — Les alcools alléniques (I) traités à l'ébullition par des solutions aqueuses de sels mercu-

riques fournissent un mélange d'alcoyl-3 dihydro-2.5 furannes (IV), d'aldéhydes (II) et de cétones (III).

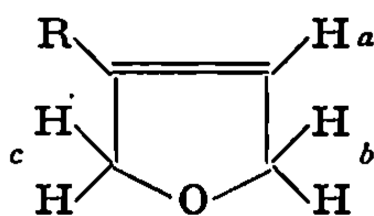


Les meilleurs résultats sont obtenus avec le sulfate mercurique par reflux durant 1 h 30 mn de 10^{-1} mole d'alcool, 10^{-1} mole de $HgSO_4$ dans 1000 cm³ d'eau. Après entraînement à la vapeur, l'analyse des mélanges est faite par C. P. V. Dans ces conditions le mélange renferme 90 % d'alcoyl-3 dihydro-2.5 furanne (IV) à côté de 9 % d'aldéhyde (II) et de trace de cétone (III). Nous avons ainsi isolé : le méthyl-3 dihydro-2.5 furanne (IV *a*), l'éthyl-3 dihydro-2.5 furanne (IV *b*), le propyl-3 dihydro-2.5 furanne (IV *c*) et le butyl-3 dihydro-2.5 furanne (IV*d*) dont les analyses et données spectroscopiques sont rassemblées ci-dessous :

TABLEAU III.

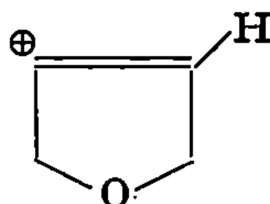
Dihydro-furanne.	Rdt brut (%).	Formule brute.	Analyse. C %. calc.	C %. tr.	H % calc.	H % tr.
(IV *a*).........	47	–	Litt ([11])		–	–
(IV *b*).........	51	$C_6H_{10}O$	73,43	73,59	10,27	10,49
(IV *c*).........	54	$C_7H_{12}O$	74,95	74,85	10,78	10,85
(IV *d*).........	56	$C_8H_{14}O$	76,14	76,43	11,18	11,27

Spectres de R. M. N. :

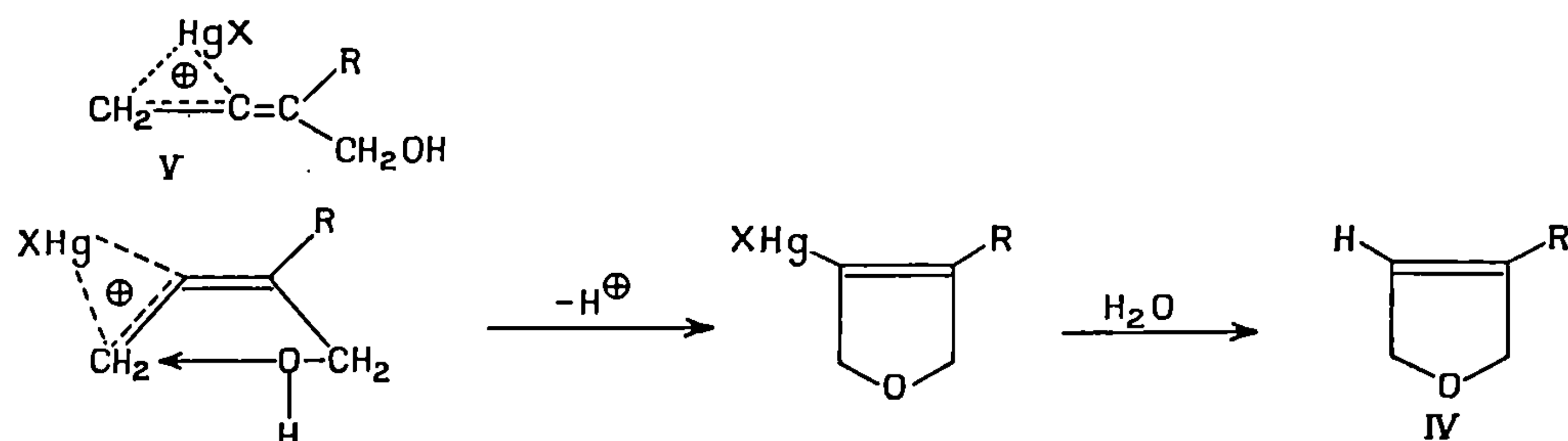


a : $5,47.10^{-6}$; *b* et *c* sortent en un pic large centré à $4,58.10^{-6}$.

Ces valeurs sont en accord avec celles du phényl-3 dihydro-2.5 furanne ([10]). Les spectres de masse confirment la structure. Nous remarquons un pic important à 69 correspondant à l'ion



Les sels mercuriques doivent donner avec les alcools alléniques (I) des ions (V) analogues à ceux proposés par Waters et Kiefer ([13]) dans l'action de l'acétate mercurique sur les allènes; la réaction suit un cours qui rappelle l'hydratation des carbures alléniques ([14]) mais ici il y a possibilité de cyclisation avec la fonction alcool.



De même dans l'action de l'acétate mercurique sur un alcool β-éthylénique, il y a formation de tétrahydrofuranne ([14]). Dans les alcools alléniques (I) une double liaison se comporte donc comme si elle était isolée.

(*) Séance du 23 juin 1969.

([1]) S. Gelin, R. Gelin et M. Albrand, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1183.
([2]) Badische Anilin et Soda-Fabrik A. G., Brevet germanique n° 1.204.648, du 11 novembre 1965 (*Chem. Abst.*, 64, 1966, p. 1965 *a*).
([3]) I. P. Yakovlev, *Zhur. Obshchei Kim.*, 24, 1954, p. 983 (*Chem. Abst.*, 49, 1955, p. 8795 *c*).
([4]) W. F. Forbes et R. Shilton, *J. Org. Chem.*, 24, 1959, p. 436.
([5]) G. Morgan et C. F. Griffith, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 841.
([6]) R. Heilmann, G. de Gaudemaris et P. Arnaud, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 1177.
([7]) N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Brevet français n° 788.921, du 19 octobre 1935 (*Chem. Abst.*, 30, 1936, p. 1806₁).
([8]) R. A. Hoffman et S. Gronowitz, *Acta Chem. Scand.*, 13, 1959, p. 1477.
([9]) L. M. Jackman et R. H. Wiley, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2881.
([10]) E. Schweizer et J. B. Liehr, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 583.
([11]) M. A. Gianturco, P. Friedel et V. Flanagan, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 1847.
([12]) B. Charavel et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4865.
([13]) W. L. Waters et E. F. Kiefer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 626.
([14]) R. K. Sharma, Shoulders et P. D. Gardner, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 6261.
([15]) H. B. Henbest et B. Nicholls, *J. Chem. Soc.*, 1959, p. 227.

(*Institut National
des Sciences appliquées de Lyon,
Laboratoire de Chimie organique,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des réactions de substitution des benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazines.* Note (*) de MM. **Max Robba**, **Gérard Doré** et Mme **Michèle Bonhomme**, présentée par M. Georges Champetier.

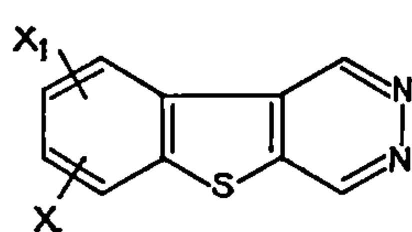
La benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine, l'oxo-1 dihydro-1.2 benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine et l'oxo-4 dihydro-3.4 benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine se prêtent aux réactions de substitution électrophile. Les réactions de substitution nucléophile effectuées sur la chloro-1 et sur la chloro-4 benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine autorisent l'introduction de substituants divers sur les carbones pyridaziniques.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons indiqué que lorsqu'elle était réalisée à 60° à l'aide d'un mélange sulfonitrique, la nitration de la benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine (I, $X = X_1 = H$) conduisait à une dinitro-benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine (I, $X = X_1 = NO_2$). Quand elle est faite à une température comprise entre 0 et 10°, la nitration donne une mononitrobenzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine (I, $X = H$, $X_1 = NO_2$), F 280° (acide acétique). D'autres réactions de substitution électrophile essayées sur la benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine ainsi que sur l'oxo-1 dihydro-1.2 benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine (II, $X = X_1 = H$) se sont montrées positives, par exemple la bromation et la sulfonation. L'halogène ou les groupements nitré et sulfonique sont très vraisemblablement introduits sur le cycle benzénique étant donné la désactivation du cycle pyridazinique dans le cas des attaques électrophiles. La structure exacte de ces dérivés sera déterminée ultérieurement.

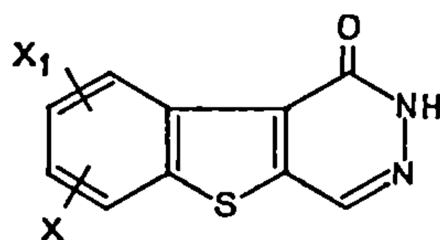
La sulfonation de la benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine avec l'acide sulfurique de Nordhausen à 80° fournit un acide benzothiénopyridazinyl-monosulfonique (I, $X = SO_3H$, $X_1 = H$) cristallisé avec deux molécules d'eau, F > 330° (eau). L'oxo-1 dihydro-1.2 benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine (II, $X = X_1 = H$) peut, selon les conditions de la nitration, conduire à un dérivé mono ou disubstitué : mononitrooxodihydrobenzothiéno-pyridazine (II, $X_1 = H$, $X = NO_2$), F > 350° (acide acétique) par nitration avec un mélange sulfonitrique entre 0 et 10°; dinitrooxodihydro-benzothiénopyridazine (II, $X = X_1 = NO_2$), F 345° (acide acétique) par nitration à 40°. L'action du brome en excès et sans solvant à la température ambiante conduit à une monobromooxodihydrobenzothiénopyridazine (II, $X = H$, $X_1 = Br$), F 274° (éthanol). Par ailleurs, l'oxydation ménagée de la benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine par le peroxyde d'hydrogène à 60°, produit une N-monoxyde S-dioxyde benzothiénopyridazine, F 307° (acide acétique).

Les réactions de substitution nucléophile effectuées sur la chloro-1 benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine (III, $R = Cl$, $R_1 = H$) et sur la chloro-4 benzo-[b] thiéno-[2.3-d] pyridazine (III, $R = H$, $R_1 = Cl$) autorisent l'introduction des groupements étheroxydes, aminoalcoxydes, amines et

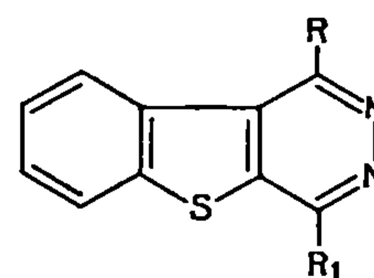
hydrazines sur les carbones pyridaziniques. Elles conduisent aux dérivés suivants : méthoxy-1 benzothiénopyridazine, F 130° (éther éthylique); éthoxy-1 benzothiénopyridazine, F 140° (éther éthylique); *n*-propoxy-1 benzothiénopyridazine, F 129° (éther éthylique); *i*-propoxy-1 benzothiénopyridazine, F 117° (éther éthylique); β-diéthylaminoéthoxy-1 benzothiénopyridazine, F 45° (hexane); β-N-pyrrolidino-1 benzothiénopyridazine, F 100° (éther éthylique); β-N-pipéridinoéthoxy-1 benzothiénopyridazine, F 128° (éther éthylique); β-N-morpholinoéthoxy-1 benzothiénopyridazine, F 138° (éthanol); β-N-pyrrolidinoisopropoxy-1 benzothiénopyridazine, F 110° (éther éthylique); hydrazino-1 benzothiénopyridazine, F 192° (éthanol); *n*-propylamino-1 benzothiénopyridazine, F 154° (éthanol); benzylamino-1 benzothiénopyridazine, F 175° (benzène); N-pyrrolidino-1 benzothiénopyridazine, F 108° (éther éthylique); N-pipéridino-1 benzothiénopyridazine, F 148° (méthanol); N-pipérazino-1 benzothiénopyridazine, F 140° (benzène); N-morpholino-1 benzothiénopyridazine, F 168° (éthanol); N-pyrrolidino-4 benzothiénopyridazine (iodométhylate), F 345° (méthanol) et N-pipéridino-4 benzothiénopyridazine (iodométhylate), F 268° (éthanol).



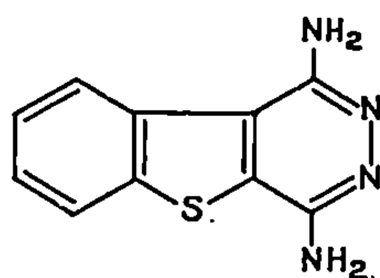
(I)



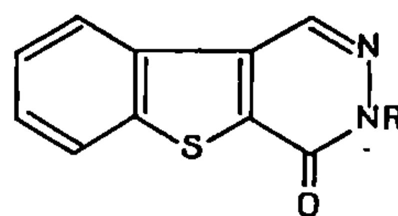
(II)



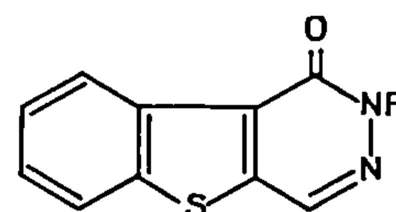
(III)



(IV)



(VI)



(V)

Les benzo-[*b*] thiéno-[2.3-*d*] pyridazones (V) et (VI) N-substituées sont accessibles, soit par cyclisation d'hydrazines monosubstituées avec les formyl-2 (et -3) carboxy-3 (et -2) benzo-[*b*] thiophènes, soit au moyen de réactions de substitution électrophile. La phénylhydrazone du formyl-2 carboxy-3 benzo-[*b*] thiophène, F 290° (éthanol) est cyclisée par chauffage dans l'acide acétique en oxo-1 dihydro-1.2 phényl-2 benzothiénopyridazine (V, $R = C_6H_5$), F 180° (méthanol). La phénylhydrazone du carboxy-2 formyl-3 benzo-[*b*] thiophène, F 297° (éthanol) est cyclisée dans les mêmes conditions en oxo-4 dihydro-3.4 phényl-3 benzothiénopyridazine (VI, $R = C_6H_5$), F 200° (méthanol). Avec la β-hydroxyéthylhydrazine, les dérivés cyclisés sont obtenus directement : oxo-1 dihydro-1.2 β-hydroxyéthyl-2 benzothiénopyridazine (V, $R = CH_2CH_2OH$),

F 161° (acétone) et oxo-4 dihydro-3.4 β-hydroxyéthyl-3 benzothiénopyridazine (VI, R = CH_2CH_2OH), F 204° (acétone).

Opposés à l'oxo-1 dihydro-1.2 benzothiénopyridazine, le sulfate de diméthyle, le formaldéhyde, le chloracétonitrile, l'acrylonitrile, le chlorure de benzyle, l'acide monochloracétique, la monochloracétone, le bromure de propargyle et le chlorure de tosyle conduisent aux benzothiénopyridazones N substituées en 2, suivantes : (V*a*) R = CH_3, F 144° (sublimable à 150° sous 0,05 mm); (V*b*) R = CH_2OH, F 180° (acétone); (V*c*) R = CH_2CN, F 217° (acétone); (V*d*) R = $(CH_2)_2CN$, F 173° (acétone); (V*e*) R = $CH_2C_6H_5$, F 152° (éther + chloroforme); (V*f*) R = CH_2CO_2H, F 200° (éthanol); (V*g*) R = CH_2COCH_3, F 215° (acétone); (V*h*) R = $CH_2C{\equiv}CH$, F 186° (acétone), (V*i*) R = $-SO_2-C_6H_4-CH_3$*p*, F 306° (acide acétique). L'halogénation de l'oxo-1 dihydro-1.2 hydroxyméthyl-2 benzothiénopyridazine (V*b*) est réalisable avec l'oxychlorure de phosphore ou avec le tribromure de phosphore; elle conduit aux dérivés (V*j*) R = CH_2Cl, F 183° (éther + chloroforme) et (V*k*) R = CH_2Br, F 187° (acétone). Les benzothiénopyridazones-4 (VI) suivantes sont synthétisées dans des conditions analogues : (VI*a*) R = CH_2Br, F 245° (acétone); (VI*b*) R = CH_2OCH_3, F 143° (méthanol); (VI*c*) R = CH_2OCOCH_3, F 190° (méthanol); (VI*d*) R = $-CH_2C{\equiv}CH$, F 180° (acétone); (VI*e*) R = CH_2COCH_3, F 187° (acétone); (VI*f*) R = CH_2CONH_2, F 320° (diméthylformamide + eau); (VI*g*) R = CH_2CN, F 232° (acétone); (VI*h*) R = CH_2CO_2H, F 307° (acide acétique).

Par chauffage avec l'hydrate d'hydrazine dans l'éthanol au reflux, le dicyano-2.3 benzo-[*b*] thiophène est cyclisé en diamino-1.4 benzo-[*b*] thiéno-[2.3-*d*] pyridazine (IV), F 238° (sublimable à 260° sous 0,1 mm) dérivé diacétylé, F 235° (diméthylformamide + eau).

Les microanalyses élémentaires des dérivés décrits ont donné des résultats en accord avec les pourcentages théoriques. Les résultats expérimentaux seront publiés ailleurs.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) M. Robba, G. Doré et M. Bonhomme, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 256.

(*Faculté de Pharmacie,*
1, *rue Vaubénard*, 14-*Caen*,
Calvados
et *Laboratoire de Chimie*
de l'École Polytechnique,
17, *rue Descartes*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la préparation et l'absorption dans l'ultraviolet moyen des naphtalènealdéhydes-1 et -2 et de leurs dérivés fonctionnels azotés.* Note (*) de M. **Panos Grammaticakis**, présentée par M. Georges Champetier.

Analogies des effets spectraux de quelques substitutions opérées sur le naphtalène et les benzènes monosubstitués, le substituant étant absorbant ou auxochrome.

Poursuivant des recherches chimiques et physiques sur les dérivés du benzène condensé avec des noyaux aromatiques ou aromatoïdes iso- ou hétéro-cycliques ([1]), j'ai été conduit à étudier l'absorption dans l'ultraviolet moyen et le visible des naphtalènes carbonylés et carboxylés et de leurs dérivés fonctionnels azotés (A) :

(A)

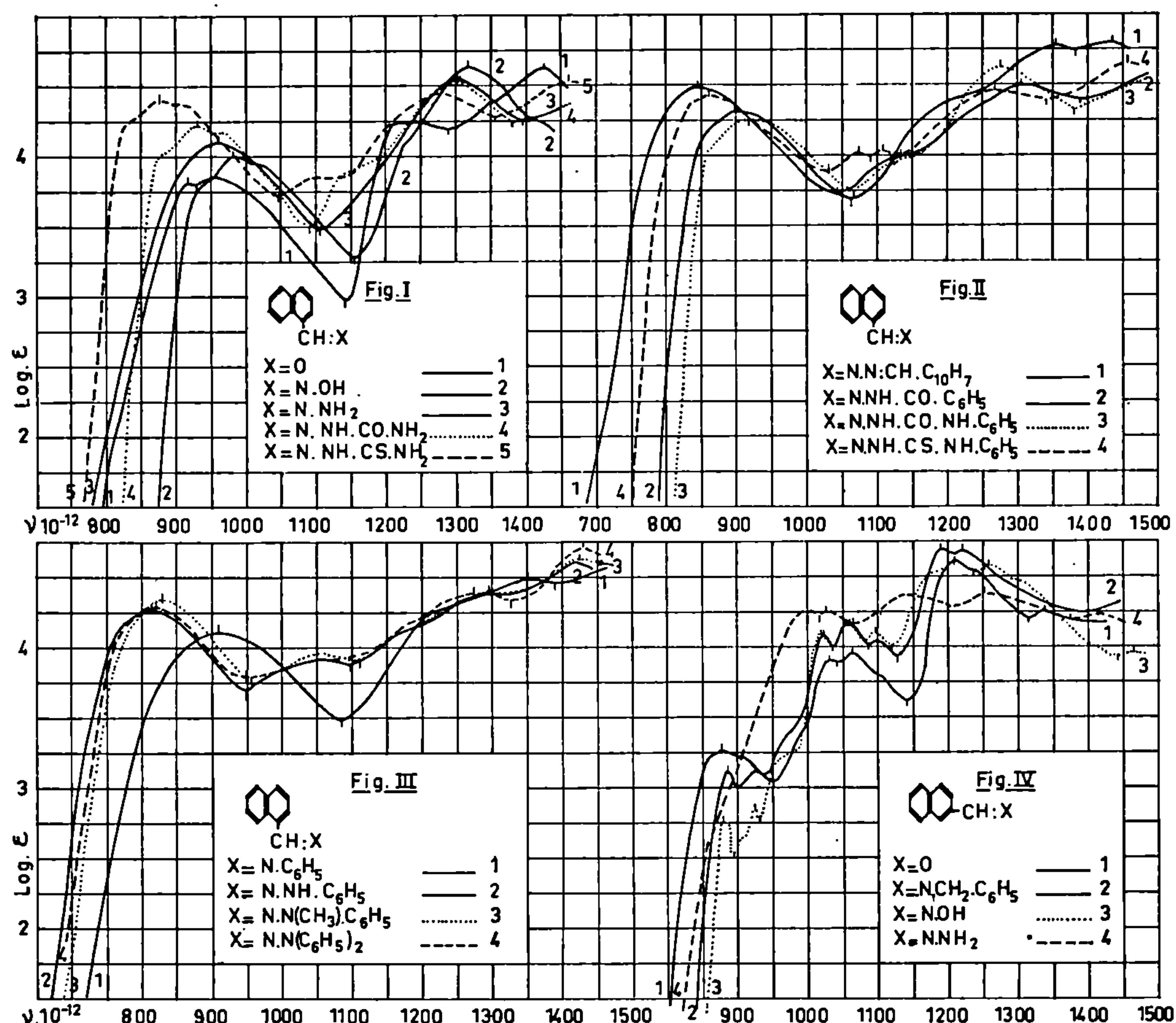


[Y = C(R) : X, CO.R'; où R = H, alkyle, aryle; R' = OH, NH_2; X = O, NH, N.OH, N.NH_2 et les dérivés alkylés, arylés et acylés de ces groupements auxochromes].

La présente Note contient quelques résultats concernant la préparation et l'absorption ([2]) du *naphtalènaldéhyde*-1 et de ses dérivés : *oxime* [102° ([3]); prismes ([4]) (*e*)], *hydrazone* (96°; feuillets (*a* + H_2O)], *azine* [158°; aig. jaune citron], *semicarbazone* [230°, 248°], *thiosemicarbazone* [239°, 252°], *benzoylhydrazone* [180°; (*a* + H_2O)], *phényl-4 semicarbazone* [210°, 217°], *phényl-4 thiosemicarbazone* [205°, 218°], *triméthyl*-2.4.6 *benzoylhydrazone* [228°, 232°; feuillets brillants], (*triméthyl*-2.4.6 *phényl*)-4 *thiosemicarbazone* [247°, 268°; feuillets brillants], *anile* [73°, 83°; (*e* + *ep*)], *phénylhydrazone* [86°, 88°; (*a*) ou (*e* + *ep*)], N-*méthyl phénylhydrazone* [95°; (*e* + *ep*)] et *diphénylhydrazone* [98°; aig. jaune (*e* + *ep*)], du *naphtalènaldéhyde*-2 et de ses dérivés : *benzylimine* [87°; (*e* + *ep*)], *oxime* [156°], *hydrazone* [154°; (*a* + H_2O)], *azine* [238°; aig. jaunâtres], *semi-carbazone* [260°, 296°], *thiosemicarbazone* [247°, 259°; feuillets], *benzoylhydrazone* [211°, 216°], *phényl-4 semicarbazone* [218°, 227°], *phényl-4 thiosemicarbazone* [197°, 203°; aig. cotonneuses jaunâtres], *triméthyl*-2.4.6 *benzoylhydrazone* [210°, 213°], (*triméthyl*-2.4.6 *phényl*)-4 *thiosemicarbazone* [210°, 214°; feuillets], *anile* [117°], *phénylhydrazone* [210°, 231°; feuillets], N-*méthyl-phénylhydrazone* [178°; feuillets] et *diphénylhydrazone* [188°, 190°].

Les dérivés fonctionnels azotés des naphtalènaldéhydes-1 et -2 ont été préparés suivant les méthodes utilisées pour la synthèse des mêmes dérivés des arylaldéhydes ([5]).

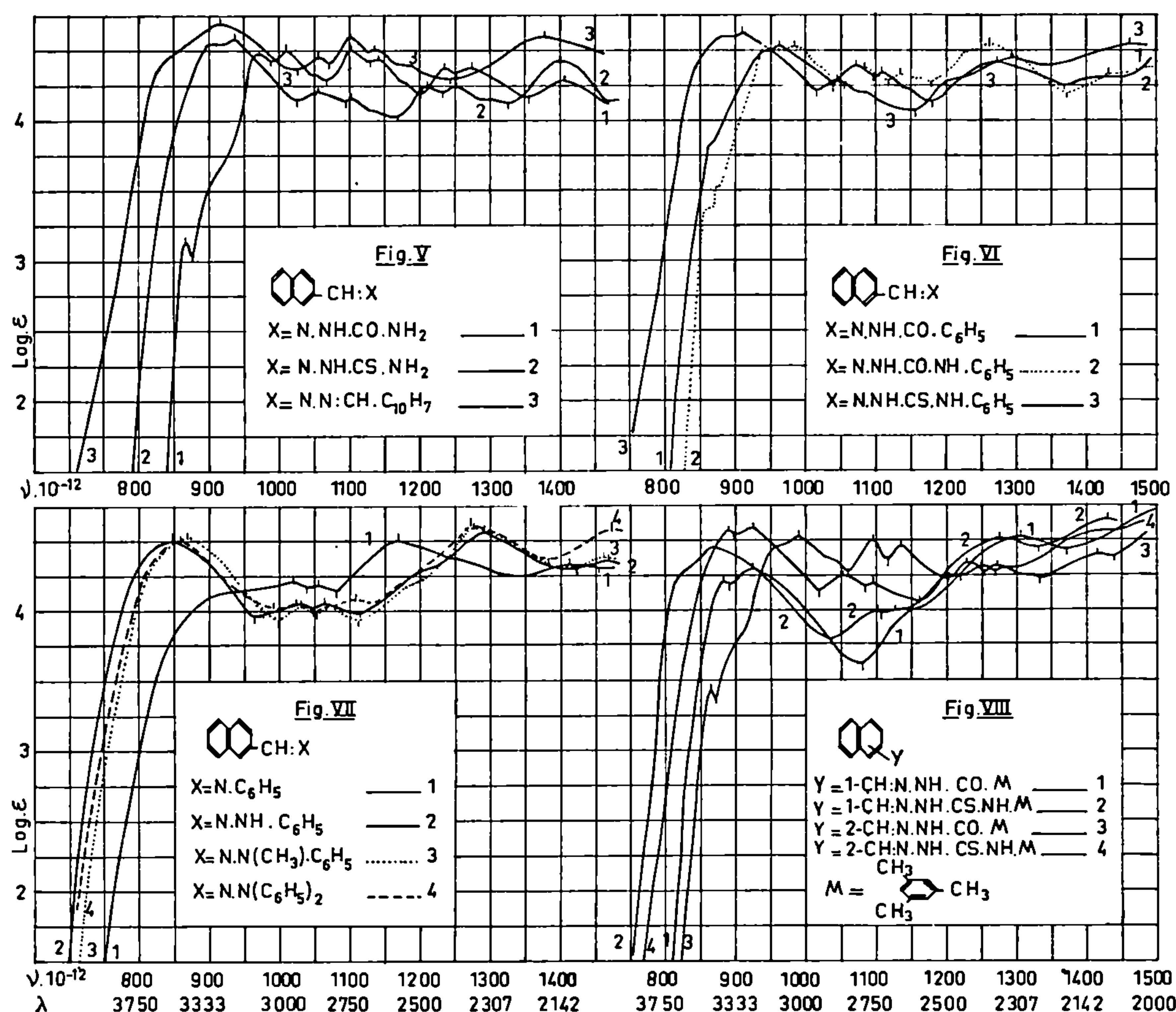
Les principales relations spectrales qualitatives entre les effets de l'introduction du groupement formyle et de ses dérivés fonctionnels azotés, CH : X, en position 1 sur la naphtalène et en position 2 sur les benzènes monosubstitués avec un substituant absorbant ou auxochrome sont, comme il était à pressentir, dans une certaine mesure, analogues. Il en est de même



pour les relations entre les effets spectraux de l'introduction de ce groupement CH : X en position 2 sur le naphtalène et en position 4 sur les benzènes monosubstitués ou approximativement sur le benzène. Ceci peut être rattaché au fait que les composés C_6H_5.CH : X 2.3- et 3.4-disubstitués, auxquels sont respectivement comparables les naphtalènes 1- et 2-monosubstitués, sont, dans une certaine mesure, équivalents [6] au point de vue de certains caractères spectraux, respectivement aux composés C_6H_5.CH : X 2- et 4-monosubstitués. L'importance de l'analogie des effets spectraux des substitutions opérées sur le naphtyle et le phényle des composés étudiés croît, évidemment, avec la diminution de l'influence du naphtyle

et du phényle sur le chromophore principal de ces composés. Plus précisément, on constate, entre autres, que :

1° Les courbes d'absorption des naphtalènaldéhydes-1 et -2 ressemblent respectivement à celles de l'hydroxy-2 benzaldéhyde et du benzaldéhyde ([2]). Il en est de même pour les courbes de leurs dérivés fonctionnels azotés



ayant des chromophores principaux relativement voisins de ceux des naphtalènaldéhydes correspondants (benzylimine, oxime, hydrazone, etc.) (*fig.* I et IV).

2° Le passage du naphtalènaldéhyde-2 et de ses dérivés fonctionnels azotés au naphtalène aldéhyde-1 et ses dérivés fonctionnels correspondants produit, entre autres, la fusion des bandes A (850-950) et B (950-1150), un effet batho- ($37 \leqq \Delta\nu \leqq 70$) et hypo-chrome ($0{,}16 \leqq -\Delta \log\varepsilon \leqq 0{,}48$) sur la bande B, un effet hypo-chrome très important et, souvent, un effet bathochrome sur le minimum (BC) et un effet hypso- ($53 \leqq \Delta\nu \leqq 150$) et hyper-chrome ($0{,}02 \leqq \Delta \log\varepsilon \leqq 0{,}30$) sur la bande la plus intense au-delà

de (1150). Les systèmes de bandes dans la région en deçà de (1250) du naphtalènaldéhyde-1 et de ses dérivés fonctionnels azotés, surtout des hydrazones et des acylhydrazones, sont bien plus profondément séparés que les systèmes de bandes du naphtalènaldéhyde-2 et de ses dérivés correspondants (*fig.* I-VIII).

3° La différence spectrale entre les phénylhydrazones des naphtalènaldéhydes-1 et -2 est, comme il était à pressentir, bien plus faible que les différences spectrales entre les autres dérivés fonctionnels azotés de ces aldéhydes (effet spectral limite). Il en est de même pour leurs N-phényl- et N-méthyl-phénylhydrazones (*fig.* III et VII).

4° Les relations spectrales précédentes entre les effets de l'introduction du groupement CH : X sur le naphtalène en position 1 et 2 sont, dans une certaine mesure, également valables (7) pour l'introduction des groupements C(R) : X et CO.R′ en positions spectralement correspondantes aux positions 1 et 2 du naphtalène sur le benzène condensé avec des noyaux aromatiques ou aromatoïdes iso- ou hétéro-cycliques (anthracène, quinoléine, acridine, etc.) (recherches inédites).

Je poursuis ces recherches.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 979; *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 59; 243, 1956, p. 2093; 247, 1958, p. 2013; 248, 1959, p. 3719; 250, 1960, p. 4373; 251, 1960, p. 2728; 252, 1961, p. 556 et 4011 et recherches inédites.

(2) Les mesures d'absorption des substances étudiées ont été effectuées sur leurs solutions dans l'alcool à 95 % et aux concentrations N/1000, N/10 000, N/20 000 et N/30 000.

(3) Le premier nombre entre parenthèses indique le point de fusion lent et le second, s'il existe, le point de fusion instantané sur le bloc Maquenne. Le point de fusion instantané n'est donné, en général, que s'il diffère du point de fusion lent au moins de trois degrés.

(4) Les composés étudiés purifiés par cristallisation dans l'alcool à 95 % (*a*) se présentent sous forme d'aiguilles incolores sauf mention explicite du contraire. Certains de ces composés ont été purifiés par cristallisation dans l'alcool dilué et ensuite dans des solvants appropriés, éther (*e*) ou éther de pétrole (*ep*). Leur analyse élémentaire (C, H, O, N, S) est en accord avec leur formule élémentaire. La bibliographie des composés connus sera donnée dans un Mémoire ultérieur.

(5) *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1941, p. 101 et 427; 1948, p. 973 et 979; 1949, p. 410; 1950, p. 504 et 690; 1951, p. 965; *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 417; 267, série C, 1968, p. 253 et recherches inédites.

(6) Les problèmes de l'équivalence spectrale des composés organiques et de l'effet spectral de leur phénylénation seront examinés dans des Mémoires ultérieurs.

(7) Excepté, évidemment, le cas des modifications *dissemblables* des chromophores principaux.

(Laboratoire de Chimie organique I
de la Faculté des Sciences,
1, rue Victor-Cousin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse de tosylates homoallényliques cycliques.* Note (*) de Mme **Christiane Santelli-Rouvier**, MM. **Paul Archier** et **Marcel Bertrand**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydrolyse de deux tosylates homoallényliques cycliques est étudiée. On montre que dans l'un des cas, la réaction se fait avec participation d'un doublet π de l'enchaînement allénique et conduit à une cétone bicyclique.

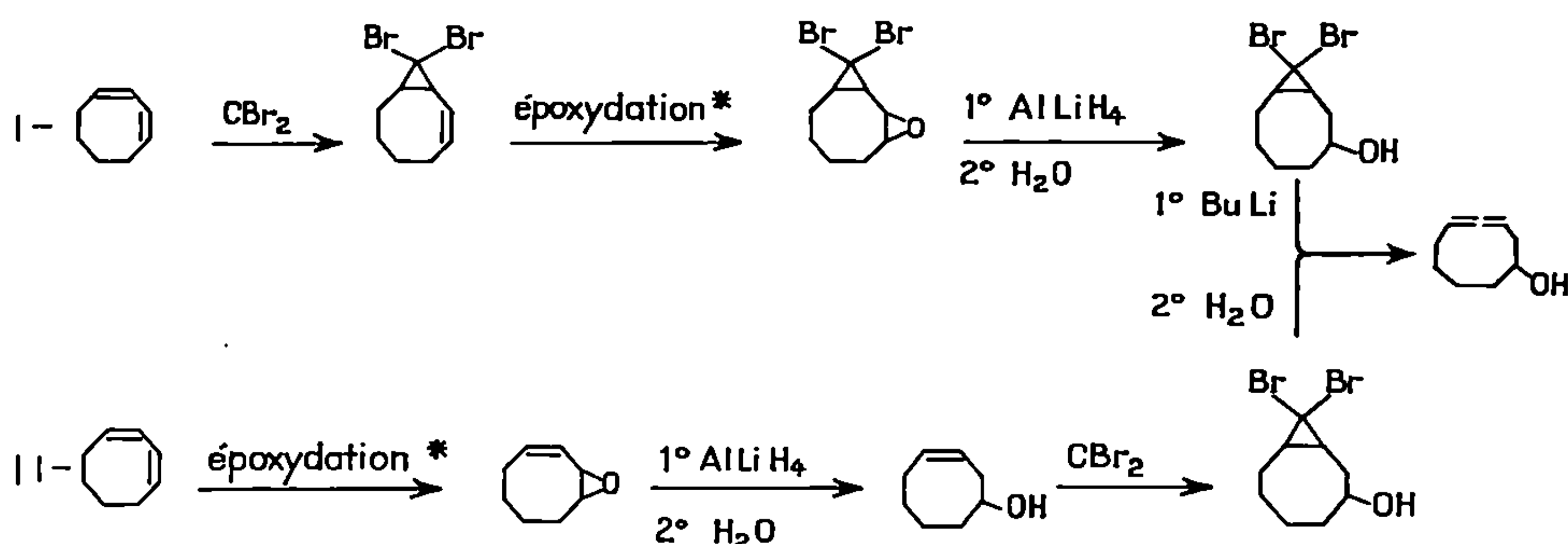
Nous rapportons ici nos premiers résultats concernant la solvolyse de tosylates d'alcools β-alléniques cycliques.

Deux cas sont étudiés :

A. L'enchaînement allénique est intracyclique et le groupement hydroxyle est porté par un carbone du cycle : l'exemple traité est celui du cyclononadiène-1.2 ol-5.

B. L'enchaînement allénique est exocyclique, la fonction alcool est dans le cycle : c'est le cas du vinylidène-3 cyclopentanol.

A. Le cyclononadiène-1.2 ol-5 a été synthétisé par deux voies différentes que résume le schéma suivant :



Voici les constantes physiques et les caractéristiques spectroscopiques principales de cet alcool :

$\acute{E}_{0,4}$ 75°C; n_D^t 1,5203; d_4^t 1,0075; $t = 20^\circ$C.

Infrarouge : ν (OH), 3 380 cm^{-1}; ν_{as} (C=C=C), 1960 cm^{-1}.

R. M. N. (δ en 10^{-6}) : 5,13 (H\C=C=C/H); 3,7 (C<H, OH); 3,53 (C—OH); massifs complexes centrés à 2,18 et 1,6 (10 protons du cycle).

Le tosylate de cyclononadiène-1.2 yle-5 a été préparé et hydrolysé selon la méthode utilisée pour les alcools β-alléniques linéaires [(1), (2)].

Infrarouge : 1937 cm^{-1} [ν_{as} (C=C=C)]; 1595, 1345, 1160 et 890 cm^{-1}.

R. M. N. (δ en 10^{-6}) : 2,45 (CH_3); 7,5 (4 protons aromatiques); 5,15 $\left(\begin{smallmatrix}H\\\end{smallmatrix}\!\!\diagdown C{=}C{=}C\diagup\!\!\begin{smallmatrix}H\\\end{smallmatrix}\right)$.

La chromatographie analytique du produit brut de solvolyse met en évidence un constituant présent à plus de 90 % que l'on isole par C. P. P. V. sur carbowax 20 M à 140°C.

$É_{0,5}$ 68°C; d_4^{23} 1,0026; n_D^{23} 1,4856.

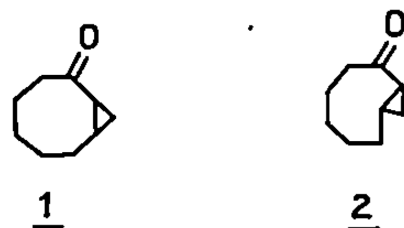
Infrarouge : 1694, 1704 cm^{-1} [ν(C=O)].

Ultraviolet : λ_{max} 217 mμ, ε = 1760; λ_{max} 285 mμ, ε = 50 (éthanol).

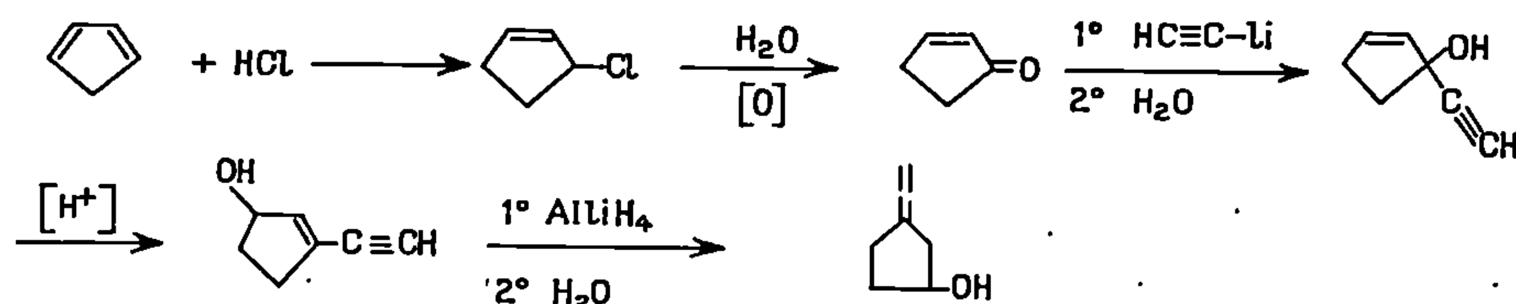
R. M. N. (δ en 10^{-6}) : 0,6 à 1 mult.; massif de 1 à 3.

DNPH : F 147-149°C.

Il s'agit d'un mélange de deux isomères *cis* 1 et *trans* 2 de la bicyclo-[6.1.0] nonanone-2, dans lequel prédomine largement la cétone *cis* : en infrarouge, on observe une bande ν(C=O) intense caractéristique de l'isomère *cis* et une bande ν(C=O) à 1704 cm^{-1} attribuable à l'isomère *trans*. On trouve comme point de fusion de la DNPH du mélange 147-149°C. Ces données sont en accord avec celles de la littérature (3). La formation de la bicyclo-[6.1.0] nonanone-2 implique une participation du doublet π (C_2—C_3) de l'enchaînement allénique et s'accorde avec les faits observés en série aliphatique. En effet, lorsque le tosylate homoallénylique n'est pas substitué en position 3 l'hydrolyse conduit à une α cyclopropylcétone [(1), (4)].



B. Le vinylidène-3 cyclopentanol est préparé en utilisant la séquence de réactions schématisées ci-dessous :



Cet alcool présente les caractéristiques suivantes :

$É_{0,4}$ 43°C.

Infrarouge : 3 380 cm^{-1} [ν(OH)]; 1960 cm^{-1} [ν_{as}(C=C=C)].

R. M. N. (δ en 10^{-6}) : 4,61 quint. $\left(\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}\!\!>C{=}C{=}C\right)$, $J_{\mathrm{H_2C=C=C,\ CH_2\ du\ cycle}}$: 4,5 Hz; 4,28 quint. élargi $\left(C\begin{smallmatrix}H\\OH\end{smallmatrix}\right)$; 2,8 (C—OH); 2,45 et 1,8 mult. (6 protons).

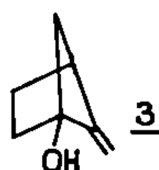
L'alcool est transformé en tosylate selon les conditions décrites dans la référence ([5]).

F 59°C.

Infrarouge : 1950 cm^{-1} [ν_{as}(C=C=C)].

R. M. N. (δ en 10^{-6}) : 7,8 et 7,3 (protons aromatiques) : 4,95 $\left(C\begin{smallmatrix}H\\OTs\end{smallmatrix}\right)$; 4,28 $\left(\begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}C=C=C\right)$; 2,45 ($CH_3$); 2,15 et 1,9 massif (6 protons).

L'enchaînement allénique étant substitué en position 3 on pourrait s'attendre — par analogie avec les résultats obtenus en série acyclique ([2]) — à la formation du méthylène-5 bicyclo-[2.1.1] hexanol-1, 3. L'obtention d'un tel résultat serait d'un grand intérêt puisque les composés possédant le squelette du bicyclo-[2.1.1] hexane ne sont le plus souvent accessibles que par des méthodes photochimiques ([6]).



En fait, l'hydrolyse du tosylate de vinylidène-3 cyclopentyle donne un produit unique qui n'est autre que le vinylidène-3 cyclopentanol. Dans ce cas, il ne paraît pas y avoir participation d'un doublet π de l'enchaînement allénique : les tensions existant au niveau de l'état de transition qui conduirait au produit transposé sont trop importantes pour que la cyclisation attendue se produise.

Nous poursuivons actuellement l'étude de la solvolyse de substrats dérivant de vinylidène-3 cycloalcanols comportant un nombre croissant d'atomes de carbone dans le cycle, afin de déterminer à partir de quelle taille de cycle la tranposition donnant lieu à la formation de méthylène-bicyclo-[n.1.1] alcanols devient possible.

L'étude cinétique des réactions de solvolyse de ces nouveaux substrats homoallényliques est également en cours.

(*) Séance du 30 juin 1969.

([1]) M. Bertrand et M. Santelli, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 2251.
([2]) M. Bertrand et M. Santelli, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 231.
([3]) C. H. de Puy et J. L. Marshall, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3326.
([4]) M. Hanack et J. Haffner, *Tetrahedron Letters*, 32, 1964, p. 2191.
([5]) R. S. Tipson, *J. Org. Chem.*, 9, 1944, p. 235.
([6]) J. Meinwald et Y. C. Meinwald, *Advances in alicyclic chemistry*, Academic Press, New-York, 1, 1966, p. 5-26.

(*) Époxydation par l'acide paranitroperbenzoïque.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S. n°* 109,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, 13-*Marseille,* 3e,
Bouches-du-Rhône.)

ERRATUM

—

(*Comptes rendus* du 9 avril 1969.)

Note présentée le 17 mars 1969, de Mmes *Esther Belin*, *Christiane Bonnelle* et *Denise Delafosse*, Action physicochimique d'électrons rapides sur des mélanges pulvérulents de sélénium et d'un métal :

Page 1290, tableau II, 3e colonne, *au lieu de* Fe_2Se, *lire* $FeSe_2$;
» » 8e ligne du texte, sous le tableau, *au lieu de* Fe_2Se, *lire* $FeSe_2$;
» » 11e ligne, *au lieu de* $Fe_{2x}Se$, *lire* $FeSe_{2x}$.

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la susceptibilité magnétique de* $TiCl_4$ *et de ses complexes d'addition* (1, 1) *avec les esters aliphatiques et sur ses rapports avec la rotation magnétique des mêmes composés.* Note (*) de Mme **Danièle Gervais**, MM. **Mario Basso-Bert**, **Robert Choukroun**, **Jean-François Labarre** et **Fernand Gallais**, Correspondant de l'Académie.

La susceptibilité magnétique molaire de $TiCl_4$ a été déterminée sur des échantillons de pureté contrôlée par différentes techniques physicochimiques. La valeur ainsi obtenue $\chi_M = -40{,}4.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S. conduit, après avoir soustrait la contribution des doublets des atomes de chlore, à attribuer à la liaison titane-chlore un paramagnétisme indépendant de la température. Elle intervient également dans l'interprétation des incréments magnétique et magnétooptique qui accompagnent la formation de composés d'addition de $TiCl_4$ avec les esters.

Dans le cadre des travaux que nous poursuivons sur l'étude magnétique et magnétooptique des composés du titane IV et de leurs complexes d'addition [(1), (2)], nous avons été amenés à déterminer la susceptibilité de $TiCl_4$ au moyen de l'appareillage dont dispose le laboratoire (3) et qui permet d'atteindre pour les substances mesurées à l'état liquide pur une précision d'environ 1 %.

En opérant à 20°C sur un échantillon convenablement distillé et manipulé en l'absence de toute trace d'humidité, nous avons obtenu pour la susceptibilité molaire la valeur $\chi_M = -40{,}4.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S.; résultat nettement inférieur à celui déterminé par Vaidyanathan (4) en 1932 dans des conditions expérimentales moins favorables (température ambiante de l'ordre de 35°C, champ magnétique peu intense), soit $\chi_M = -/54{,}4.10^{-6}$.

Afin de confirmer l'exactitude de notre valeur, nous avons opéré sur des produits d'origine commerciale différente que nous avons traités en les mettant en contact avec de la poudre de cuivre à 90-100°C pendant 15 mn et en les distillant, après décantation, sous pression réduite, dans le but d'éliminer les dernières traces éventuelles de $VOCl_3$ ou de $FeCl_3$. On peut remarquer d'ailleurs qu'aucun des échantillons étudiés ne contenait de fer, avant même ce traitement, comme nous avions pu le vérifier en utilisant comme réactifs le thiocyanate d'ammonium et l'orthophénanthroline.

La susceptibilité molaire a toujours été trouvée égale à

$$(-40{,}4 \pm 0{,}4).10^{-6} \text{ u. é. m. C. G. S.}$$

Les spectres de dichroïsme circulaire magnétique [5] et de résonance paramagnétique électronique [6] témoignent, en outre, de l'absence de toute impureté de nature paramagnétique.

A partir de la susceptibilité globale de la molécule ainsi obtenue on peut, en retranchant la contribution magnétique des doublets du chlore, atteindre l'aimantation due à la fois aux liaisons titane-chlore et aux électrons internes (de cœur) de chacun de ces atomes. Les valeurs de Baudet [7] conduisent à attribuer aux trois doublets libres sur chaque atome de chlore (supposé hybridé en sp_3), la susceptibilité

$$\chi = 3(-4,13).10^{-6} = -12,39.10^{-6}.$$

On obtient ainsi pour chacune des liaisons Ti—Cl :

$$\chi_{Ti-Cl} = \left(-\frac{40,4}{4} + 12,39\right).10^{-6} = +2,29.10^{-6}.$$

Notons que ce module inclut la contribution (diamagnétique) du quart des électrons de cœur du titane et de la totalité de ceux du chlore. Cette dernière, calculée par Baudet, vaut $-0,77.10^{-6}$; on obtient donc pour l'aimantation d'un quart des électrons de cœur du titane, ajoutée à celle de la liaison Ti—Cl proprement dite, la valeur positive

$$(+2,29 + 0,77).10^{-6} = +3,06.10^{-6}.$$

C'est dire que l'aimantation de la liaison titane-chlore proprement dite est certainement positive et au moins égale à $3,06.10^{-6}$. Signalons que la détermination de la susceptibilité magnétique des orthotitanates alcoyliques $Ti(OR)_4$ nous a déjà conduits à attribuer un paramagnétisme indépendant de la température à la liaison covalente titane-oxygène [1]. Ces résultats nous paraissent venir les uns et les autres, à l'appui de l'hypothèse de Stone [8], concernant une corrélation entre l'effet Faraday négatif et la susceptibilité positive indépendante de la température, de quelques édifices covalents d'éléments de transition.

TABLEAU I.

Composés.	$\chi_M.10^6$.	$\chi_B.10^6$ (*).	$\chi_B + \chi_A.10^6$.	$\Delta\chi.10^6$.
$TiCl_4$, $CH_3COOC_2H_5$	— 99	—54,2	— 94	—5
$TiCl_4$, $C_2H_5COOC_2H_5$	—107	—65,9	—106	—1
$TiCl_4$, $CH_3COOC_4H_9$	—119	—77,5	—118	—1
$TiCl_4$, $C_3H_7COOC_2H_5$	—120	—77,4	—118	—2
$TiCl_4$, $C_3H_7COOC_3H_7$	—136	—89,4	—130	—6
$TiCl_4$, $C_4H_9COOC_2H_5$	—135	—89,4	—130	—5
	Valeur moyenne			—3

(*) χ_B : Susceptibilité moléculaire de la base de Lewis.

En ce qui concerne les composés d'addition (1, 1) que donne $TiCl_4$ avec les esters aliphatiques dont l'étude magnétique et magnétooptique a fait l'objet d'une publication antérieure ([2]), on doit remarquer que la valeur de l'incrément $\Delta\chi$ de susceptibilité qui accompagne l'édification du complexe de Lewis avait été calculée en utilisant la valeur publiée par Vaidyanathan. Si maintenant l'on adopte pour $TiCl_4$, $\chi_A = -40,4.10^{-6}$, on obtient les résultats indiqués dans le tableau I et l'on voit apparaître que l'établissement de la liaison donneur-accepteur est accompagnée d'une élévation du diamagnétisme se traduisant par la valeur moyenne $\Delta\chi = -3.10^{-6}$.

Pour tenter d'interpréter les résultats d'effet Faraday et notamment la valeur négative d'une importance considérable (— 1430 μrd) de l'incrément magnétooptique $\Delta\rho$ qui accompagne la formation du complexe d'addition et que nous rappelons dans le tableau II, d'autres facteurs que le paramagnétisme de Van Vleck devront donc être évoqués.

Parmi ceux qui peuvent se traduire par une dépréciation d'effet Faraday, quel que soit l'acide de Lewis concerné, on peut envisager les modifications géométriques et plus précisément l'abaissement de symétrie que subit l'acide de Lewis lorsqu'il s'unit avec la base. Rappelons d'ailleurs que dans les solutions benzéniques qui ont été utilisées, les composés d'addition étant monomères, le titane se trouve ainsi porté à la coordinence 5; cette coordinence, qui fut longtemps considérée comme assez exceptionnelle, mais qui a été récemment observée sur de nouveaux exemples aussi bien dans le cas du titane ([9]) que dans celui d'autres éléments de transition ([10]), correspond effectivement à une symétrie relativement basse. L'environnement du titane qui était tétraédrique dans l'acide devient pyramidal (C_{4v} ou C_{3v}) et certaines dégénérescences des niveaux orbitaux moléculaires sont levées. En outre, l'apport du doublet libre dans la liaison donneur-accepteur entraîne des modifications électroniques dans l'acide de Lewis et doit, en particulier, diminuer l'éventuelle multiplicité de la liaison Ti—Cl comme peut le faire penser l'augmentation de la longueur de cette liaison qui passe de 2,17 Å dans $TiCl_4$ ([11]) à 2,23 Å dans $TiCl_4$, $CH_3CO_2C_2H_5$ ([12]).

TABLEAU II.

Composés.	ρ_M (μrd).	ρ_B (μrd).	$\rho_A + \rho_B$ (μrd).	$\Delta\rho$ (μrd).
$TiCl_4$, $CH_3COOC_2H_5$	—1630	+319	—195	—1435
$TiCl_4$, $C_2H_5COOC_2H_5$	—1560	+389	—125	—1435
$TiCl_4$, $CH_3COOC_4H_9$	—1430	+464	— 50	—1380
$TiCl_4$, $C_3H_7COOC_2H_5$	—1410	+464	— 50	—1360
$TiCl_4$, $C_3H_7COOC_3H_7$	—1450	+534	+ 20	—1470
$TiCl_4$, $C_4H_9COOC_2H_5$	—1460	+534	+ 20	—1480
	Valeur moyenne			—1430

Il paraît vraisemblable que l'ensemble de ces modifications tant géométriques qu'électroniques doivent contribuer à donner à $\Delta\rho$ une valeur négative mais elles ne peuvent évidemment suffire à expliquer que les molécules de complexes présentent une rotation aussi forte en valeur absolue (tableau II). L'étude de l'effet Faraday de ces substances en région d'absorption permettra sans doute de progresser dans la compréhension de ce comportement « anormal ».

Travail effectué dans le cadre de la R. C. P. n° 47 du C. N. R. S.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) D. Gervais, R. Choukroun, J.-F. Labarre et F. Gallais, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 649.

(2) D. Gervais, M. Basso-Bert, J.-F. Labarre et F. Gallais, *Comptes rendus*, 266, série, C, 1968, p. 1183.

(3) J.-F. Labarre. *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 45.

(4) V. I. Vaidyanathan et B. Singh, *Indian J. Phys.*, 7, 1932, p. 19.

(5) J. C. Rivoal, B. Briat, R. Choukroun et D. Gervais (non publié).

(6) P. Pescia et J.-C. Gourdon, Communication personnelle.

(7) J. Baudet, *J. Chim. phys.*, 58, 1961, p. 228.

(8) A. J. Stone, *Mol. Phys.*, 4, 1961, p. 225.

(9) W. A. Fowles et R. A .Hoodless, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 33; E. N. Kharlamova et E. N. Gur'yanova, *Zhur. Strukt. Kim.*, 6, 1965, p. 824.

(10) L. Sacconi, *Xth International Conference on Coordination Chemistry*, Tokyo, 1967, Plenary lectures, p. 95.

(11) M. Lister et L. E. Sutton, *Trans. Faraday Soc.*, 37, 1941, p. 393; Y. Morino et H. Uehara, *J. Chem. Phys.*, 45, 1966, p. 4543.

(12) L. Brun, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 739.

(Département de Chimie inorganique,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude comparative du pouvoir thermoélectrique initial des mélanges bromure d'argent-bromure de potassium et bromure d'argent-bromure de césium.* Note (*) de M. **Gérard Poillerat** et Mme **Josette Dupuy**, présentée par M. Louis de Broglie.

La mesure du pouvoir thermoélectrique initial du mélange AgBr-CsBr confirme les prévisions faites à partir du comportement de AgBr-KBr et des halogénures alcalins purs et permet de conclure à la validité de l'approximation de Wagner-Pitzer pour le calcul de l'entropie partielle molaire d'un ion dans le cas d'un halogénure alcalin fondu.

Les mesures de pouvoir thermoélectrique initial du mélange AgBr-KBr (1), choisi pour ses propriétés thermodynamiques quasi régulières, ont mis en évidence la validité de l'approximation de Wagner-Pitzer [(2), (3)] pour cette classe de composés binaires simples. Les mesures ont été menées parallèlement à celles sur les halogènures alcalins avec électrodes de brome (4).

Le fait que la valeur de la chaleur de transport de l'ion alcalin paraît répondre au critère de masse (1) nous a amené à prévoir, pour le mélange AgBr-CsBr, une variation croissante de la fonction (5) P dans le domaine des faibles concentrations en argent. Les résultats relatifs aux deux mélanges AgBr-KBr et AgBr-CsBr confirment ces prévisions (tableau I et II) (*fig.* 1 et 2). Le montage utilisé a déjà été décrit. Nous utilisons des électrodes d'argent d'un type nouveau, formées par dépôt électrolytique (6) d'argent sur la surface métallique affleurant un fil de platine « soudé » dans un verre réfractaire (Vycor) chimiquement inerte par rapport aux sels. Ces sels sont purifiés suivant les procédés déjà cités (1). Chaque point est déterminé avec une précision de $\pm$ 10 μV pour le pouvoir thermoélectrique initial.

Nous obtenons respectivement, pour la valeur limite de P à la concentration nulle en argent :

$$\lim_{x_{Ag^+}\to 0} P(\text{KBr}) = -225\ \mu\text{V.deg}^{-1},$$

$$\lim_{x_{Ag^+}\to 0} P(\text{CsBr}) = -315\ \mu\text{V.deg}^{-1},$$

avec

$$\lim_{x_{Ag^+}\to 0} = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_{\text{hét}} + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)(\text{MBr}),$$

P peut être calculé par (5) :

$$P = \left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right) - \frac{R}{F}\left(\ln X_{Ag^+} + \ln\gamma_{Ag^+} - \frac{\overline{\Delta\Pi}_{Ag^+}}{RT}\right).$$

TABLEAU I.

Mélange AgBr- KBr (*).

X_{Ag^+}.	$\frac{\partial\varphi}{\partial T}$ (μV.deg⁻)¹.	$\frac{\overline{\Delta H}_{Ag^+}}{FT}$ (μV.deg⁻¹).	γ_{Ag^+}.	P(μV.deg⁻¹).
1	—420	0	1	—420
0,9	—420	—0,4	0,96	—410
0,8	—370	—2	0,85	—350
0,7	—350	—5,4	0,69	—318
0,6	—365	—11	0,52	—321
0,5	—335	—19	0,37	—278
0,4	—335	—30	0,24	—264
0,3	—335	—45	0,14	—248
0,25	—320	—54	0,10	—223
0,15	—355	—75	0,05	—229
0,10	—375	—88	0,04	—223
0,05	—435	—101	0,03	—233

(*) Les valeurs données dans ce tableau ainsi que l'allure de variation de P tiennent compte des écarts à la régularité. Cette correction n'avait pas été faite dans la référence (¹).

TABLEAU II.

Mélange AgBr -CsBr.

X_{Ag^+}.	$\frac{\partial\varphi}{\partial T}$ (μV.deg⁻¹).	$\frac{\overline{\Delta H}_{Ag^+}}{FT}$ (*) (μV.deg⁻¹).	γ_{Ag^+} (**).	P(μV.deg⁻¹).
1	—420	0	1	—420
0,9	—406	—2	0,915	—396
0,8	—405	—7	0,701	—387
0,7	—367	—17	0,450	—341
0,6	—387	—32	0,242	—353
0,5	—342	—53	0,019	—300
0,4	—345	—79	0,041	—294
0,3	—337	—112	0,013	—276
0,25	—335	—131	0,007	—267
0,20	—351	—152	0,003	—276
0,15	—377	—174	0,002	—287
0,10	—410	—200	0,0008	—298
0,005	—453	—226	0,0003	—295

(*) Les enthalpies partielles molaires ont été calculées à partir des données de Kleppa et coll. (⁶).

(**) Les coefficients d'activités ont été déduits des mesures de Hildebrand pour KBr -AgBr (⁷). Pour AgBr -CsBr, une extrapolation a été faite à partir des données de Lumsden (⁸) par comparaison des mesures sur les mélanges AgCl-MCl avec celles des mélange AgBr -MBr qui nous a amené à adopter $RT \ln \gamma_{Ag^+} = -3\,200\, X^2_{Cs^+}$.

Les valeurs du terme de diffusion thermique déduites des mesures de thermopiles $Br_2/MBr/Br_2$ à partir de l'approximation de Wagner-Pitzer, pour le terme d'interface $(\partial\varphi/\partial T)_{hét}$ sont respectivement de $+ 70\ \mu V.deg^{-1}$ pour KBr et de $- 60\ \mu V.deg^{-1}$ pour CsBr. On obtient donc pour

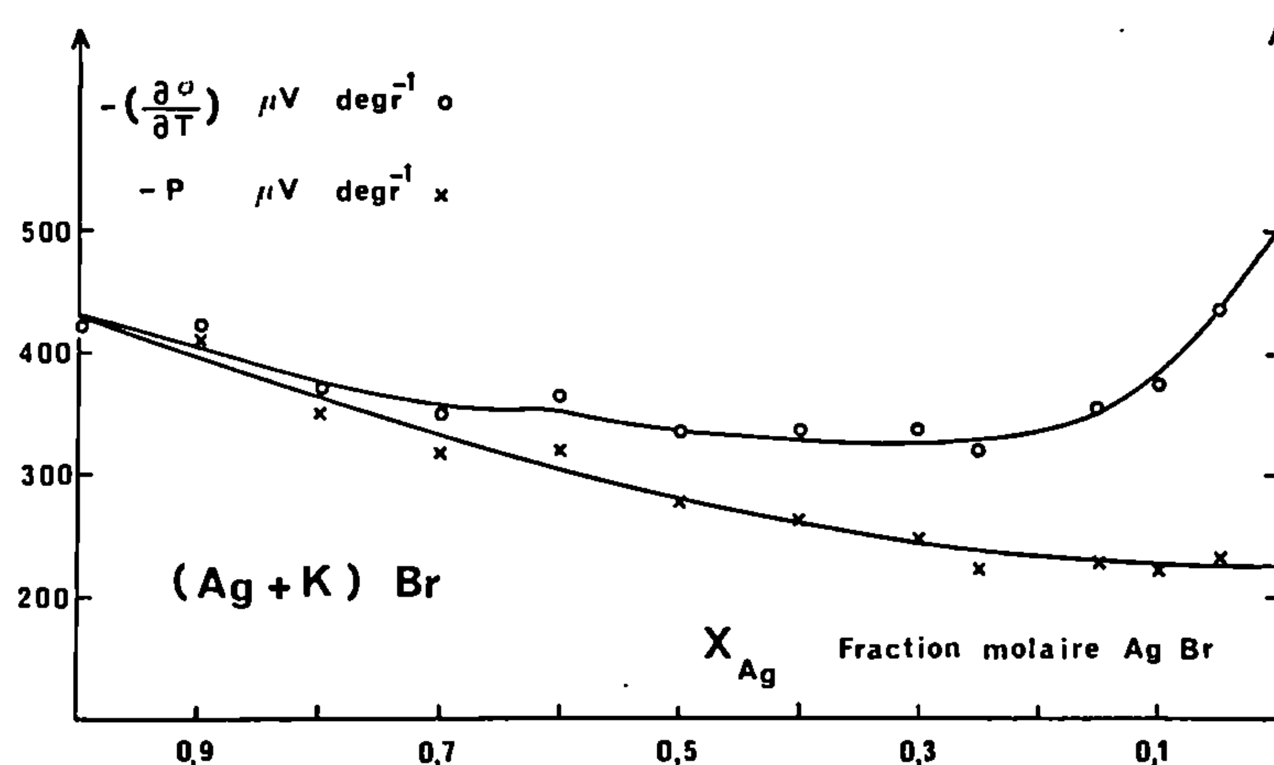


Fig. 1.

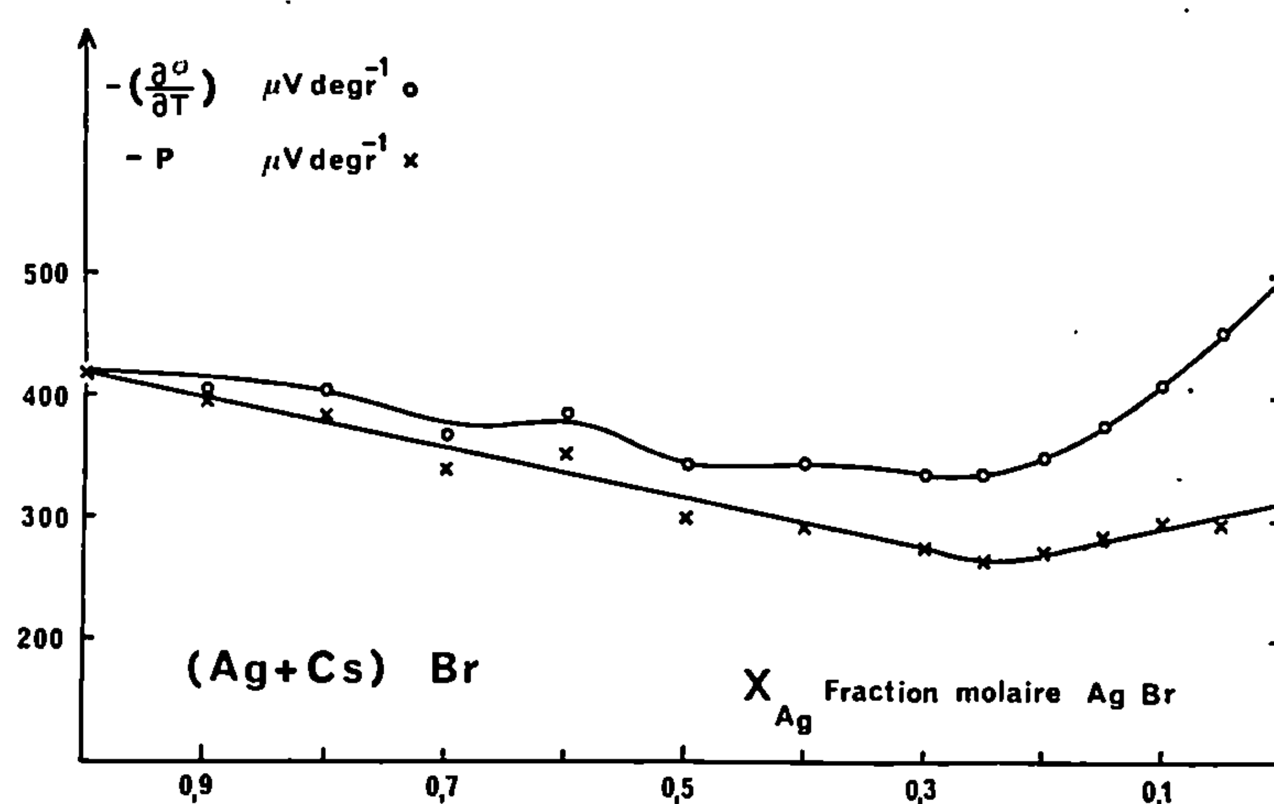


Fig. 2.

$(\partial\varphi/\partial T)_{\text{hét}}$ (AgBr) : — 285 μV.deg^{-1} à partir du mélange AgBr-KBr et — 255 μV.deg^{-1} à partir du mélange AgBr-CsBr. Cette même grandeur peut être calculée par l'approximation de Wagner-Pitzer à partir d'une mesure plus récente ([4]) de la chaleur spécifique de AgBr. Nous obtenons

$$\left(\frac{\partial\varphi}{\partial T}\right)_{\text{hét}} (\text{AgBr}) = -280\ \mu\text{V.deg}^{-1}.$$

Compte tenu des précisions des mesures calorimétriques et de nos résultats, les écarts enregistrés (inférieurs à 10 %) ne sont pas significatifs et nous permettent de conclure à une bonne vérification de l'hypothèse de Wagner-Pitzer pour le calcul de l'entropie partielle molaire d'un ion

pour cette classe de composés. Nos mesures sont cependant susceptibles de nous permettrent d'envisager une correction liée à la différence de masse des deux ions et à l'écart de l'ionicité.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) R. CONNAN, J. DUPUY, J. LEONARDI et G. POILLERAT, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(2) C. WAGNER, *Ann. Phys.*, 3, 1929, p. 629.
(3) K. S. PITZER, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 147.
(4) J. LEONARDI, *Thèse*, juin 1969, Laboratoire d'Électrochimie et Chimie physique du Corps solide, Strasbourg.
(5) J. RUCH et J. DUPUY, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 957.
(6) L. S. HERSH, A. NAVROTSKY, O. J. KLEPPA, *J. Chem. Phys.*, 42, 1965, p. 3752.
(7) E. J. SALSTROM et J. H. HILDEBRAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 4257.
(8) LUNSDEN, *Thermodynamics of molten Salts Mixtures*, Academic Press, 1966, chap. 5.
(9) J. DUPUY, Y. NAKAMURA, S. BRILLANT et J. BRENET, *J. Chim. Phys.*, 6, 1966, p. 886.

(*Laboratoire d'Électrochimie*
et de Chimie physique du Corps solide,
Faculté des Sciences,
1, *rue Blaise-Pascal,*
Esplanade
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la réalisation d'une chambre de diffraction X à haute température et sur l'une de ses applications.* Note (*) de MM. **Alexandre Revcolevschi, Jacques Hubert** et **Robert Collongues**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une chambre de diffraction X permettant d'effectuer des diagrammes jusqu'à 3 000°C en atmosphère quelconque et en l'absence totale de pollution de l'échantillon a été mise au point. L'une des applications réalisées est l'étude de la structure de la zircone ZrO_2 à haute température. Selon la valeur de la pression d'oxygène on observe ou non l'évolution quadratique — cubique de la maille cristalline.

Plusieurs types de chambres de diffraction de rayons X à haute température ont été envisagés [(1), (2), (3)]. Dans la plupart des cas, le chauffage étant réalisé à l'aide d'un résistor de métal réfractaire, la chambre ne peut fonctionner qu'en atmosphère inerte ou sous vide élevé. Pour les études à très haute température (T > 2 000°C), de tels dispositifs présentent un inconvénient important : la possibilité de modification chimique de l'échantillon, soit par dissociation thermique surtout dans le cas d'un oxyde (non-stœchiométrie par défaut d'oxygène), soit par pollution par le support chauffé à haute température.

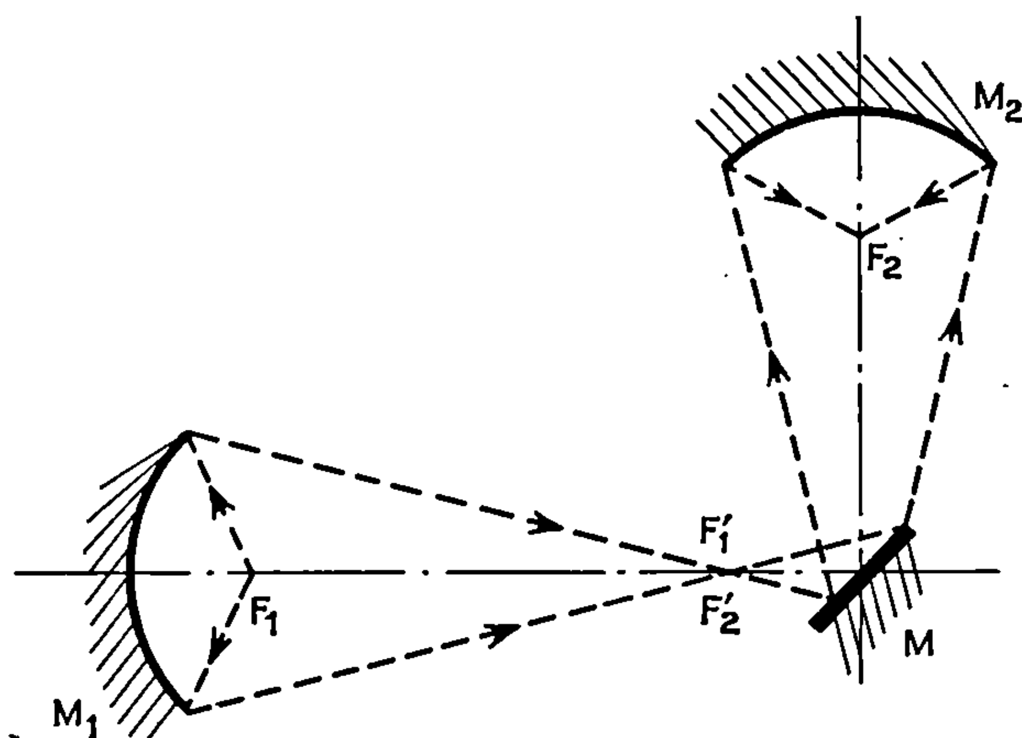


Fig. 1. — Schéma du four à image.

Nous nous proposons dans cette Note de décrire une chambre de diffraction X à très haute température d'un type nouveau [(4), (5)] et de signaler l'une de ses applications.

Les caractéristiques imposées à la chambre sont les suivantes :

— température accessible : 3 000°C;

— atmosphère quelconque : vide, atmosphère oxydante, réductrice ou neutre;

— absence totale de pollution de l'échantillon.

A. Description de l'appareillage. — L'ensemble est constitué par un four à image associé à une chambre de Debye-Scherrer.

Le four à image utilisé est du type bi-elliptique : il est constitué par deux miroirs elliptiques M_1 et M_2 de 300 mm de diamètre et par un miroir plan M (*fig.* 1).

La source lumineuse placée en F_1 est une lampe à arc court dans le xénon d'une puissance de 6,5 kW. La température atteinte en F_2, image de F_1, est de 3 000°C.

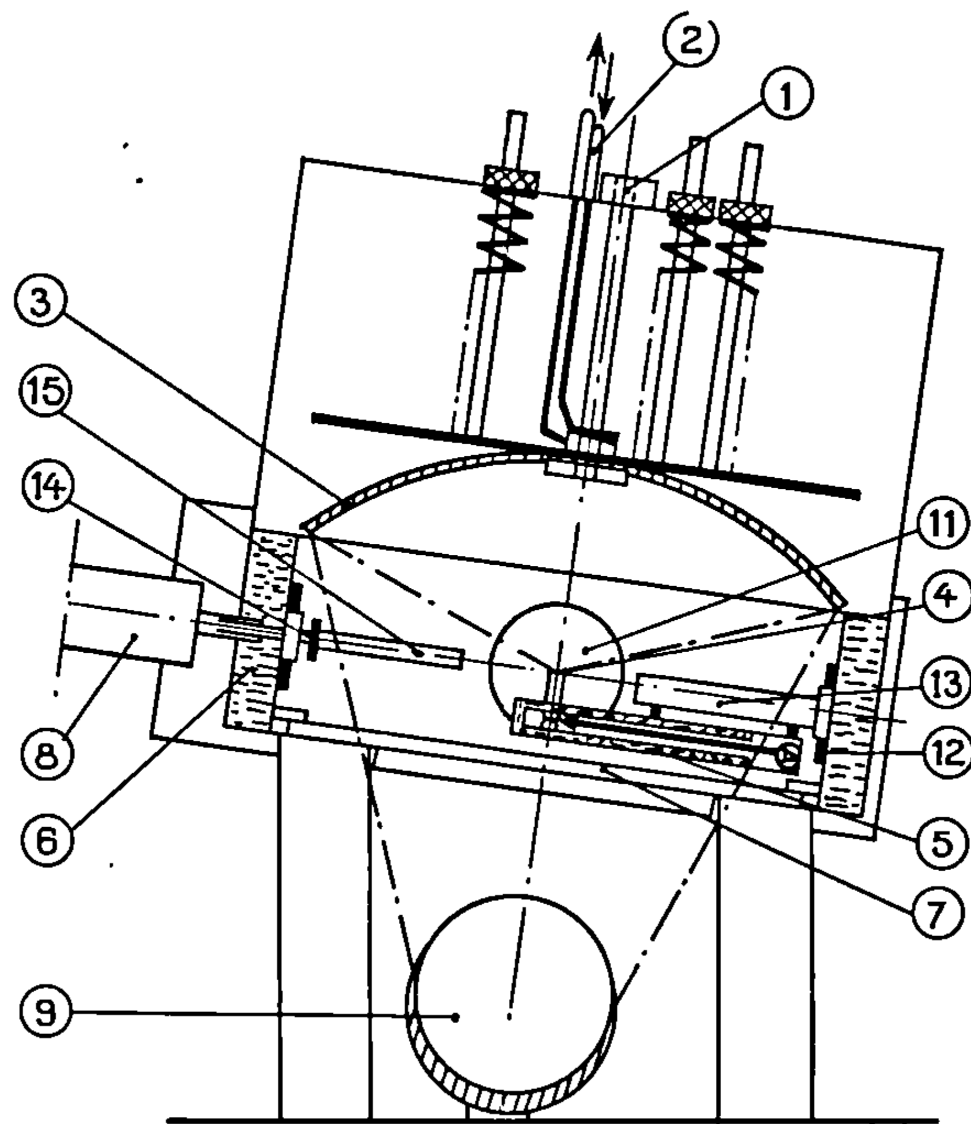


Fig. 2. — Schéma de la chambre Debye-Scherrer.

(1) hublot de visée; (2) circuit de refroidissement; (3) miroir; (4) échantillon; (5) refroidissement support échantillon; (6) refroidissement chambre; (7) hublot (pyrex); (8) source rayons X; (9) miroir plan (45°); (11) orifice de pompage; (12) film; (13) puits; (14) filtre rayons X; (15) collimateur.

La chambre Debye-Scherrer est une chambre cylindrique à axe vertical refroidie par circulation d'eau et centrée en F_2 point chaud du four à image. La chambre a un diamètre de 320 mm.

Pour les expériences effectuées sous vide, la chambre est placée dans un caisson étanche, le rayonnement lumineux pénétrant à travers un hublot en « pyrex ».

L'échantillon se présente sous forme d'un bâtonnet cylindrique fritté de 20 mm de longueur et 1,5 mm de diamètre placé de telle manière que son extrémité soit dans la zone chaude du four.

La position de l'échantillon à l'intérieur de la chambre dépend de la nature du problème à résoudre : le bâtonnet peut être horizontal si l'on désire obtenir une plus grande finesse des raies de diffraction ou vertical si l'on désire travailler à très haute température, au voisinage immédiat de la fusion (*fig.* 2).

Les températures sont évaluées par mesure de densité optique de l'image agrandie de l'échantillon, obtenue sur plaque photographique, et comparaison avec des étalons de brillance (6). Afin d'éliminer le rayonnement réfléchi par l'échantillon, les photographies sont prises après obturation du faisceau pendant 1/50 de seconde; la synchronisation est obtenue grâce à un relais électromagnétique.

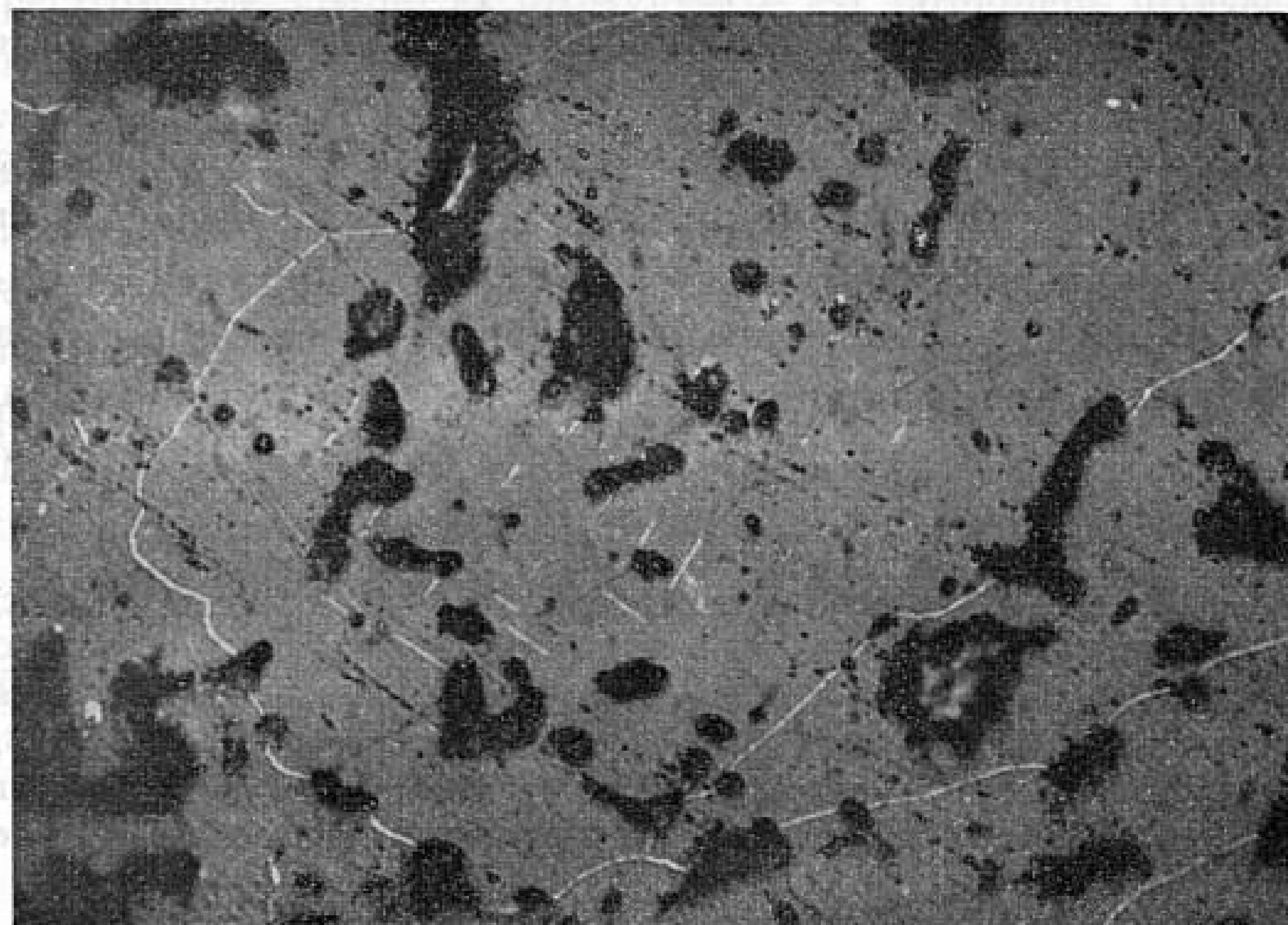


Fig. 3. — Précipitation de zirconium aux joints de grain et à l'intérieur des grains, observée sur un bâtonnet de zircone frittée après une expérience (4 h à 2 600°C sous 10^{-5} torr). (G × 600.)

B. Application. Structure de la zircone a haute température. — On sait que l'oxyde de zirconium ZrO_2 ($T_{fusion} = 2\,700°C$) existe sous une forme monoclinique M jusqu'à 1100°C et une forme quadratique Q au-dessus de 1100°C. Différentes expériences effectuées par diffractométrie X à très haute température ont montré qu'au-dessus de 2400°C, la structure évolue vers une forme cubique [(7), (8)], mais ce résultat est controversé (9). En effet, ces expériences ont été généralement effectuées sous vide élevé et le risque de pollution par l'élément chauffant n'était pas exclu.

Nos expériences effectuées dans l'air et sous vide (10^{-5} torr) conduisent aux résultats suivants :

		1 100°C	2 300°C	2 700°C (fusion)
10^{-5} torr	monoclinique	quadratique	cubique	
Pression atmosphérique	monoclinique	quadratique	quadratique	

Il semble donc que la formation de la variété cubique soit liée à la non-stœchiométrie de la zircone à haute température.

Sur le bâtonnet chauffé sous vide on observe en effet une précipitation de zirconium, d'une part aux joints de grain de la zircone, d'autre part sous forme de plaquettes orientées à l'intérieur des grains (*fig.* 3). Cette précipitation résulte de la décomposition de la solution solide ZrO_{2-x} au cours du refroidissement. Elle est identique à celle observée au cours de l'étude du diagramme d'équilibre Zr-O au voisinage de la composition ZrO_2 (10).

Nous pensons cependant que ce résultat devra être précisé par des expériences réalisées sous différentes pressions d'oxygène. Il confirme les travaux antérieurs effectués sur les solutions solides ZrO_2-Ln_2O_3 de formule $Zr_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}\square_{x/2}$ (11) : la forme quadratique évolue vers la forme cubique à mesure que le nombre x de lacunes anioniques augmente.

(*) Séance du 30 juin 1969.

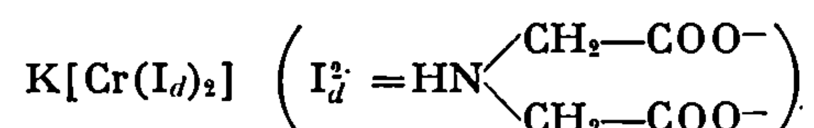
(1) J. Intrater et S. Hurwitt, *Rev. Sci. Instr.*, 32, 1961, p. 905.
(2) A. Boganov, V. Rudenko et P. Makarov, *Dokl. Akad. Nauk. U. R. S. S.* 160, nº 5, 1965, p. 1065.
(3) L. Guichet, R. Delmas et J. J. Trillat, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 968.
(4) J. Hubert, A. Revcolevschi et R. Collongues, Brevet français nº 6.914.280.
(5) A. Revcolevschi et R. Collongues, *Chambre haute température permettant l'étude d'échantillons jusqu'à* 3 000°C (*Colloque sur les méthodes analytiques par rayonnement X*, Montpellier, mai 1969).
(6) P. Villeminot, *Rev. int. Hautes temp. et Réfract.*, 4, 1967, p. 5.
(7) D. K. Smith et C. F. Cline, *J. Amer. Cer. Soc.*, 45, nº 5, 1962, p. 249.
(8) G. M. Wolten, *J. Amer. Cer. Soc.*, 46, nº 9, 1963, p. 418.
(9) B. C. Weber, *J. Amer. Cer. Soc.*, 45, nº 12, 1962, p. 614.
(10) R. Ruh et H. J. Garret, *J. Amer. Cer. Soc.*, 50, nº 5, 1967, p. 257.
(11) J. Lefevre, R. Collongues et M. Perez y Jorba, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 2329.

(*Laboratoire de Chimie Appliquée de l'État Solide,*
Centre d'Études de Chimie Métallurgique,
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine.*)

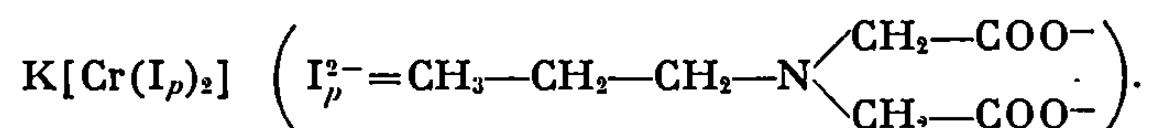
CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres d'absorption de complexes de chrome III et d'aminopolyacides : interprétation.* Note (*) de M. **Pierre Gouzerh** présentée par M. Georges Chaudron.

La spectroscopie visible et ultraviolette est largement utilisée pour la détermination de la structure des complexes des métaux de transition. L'analyse des spectres apporte en effet des précisions importantes sur l'environnement de l'ion central, notamment par le calcul de l'énergie Δ séparant les niveaux d_ε et d_γ de l'ion complexe. Les relations entre Δ et la nature des coordinats ont été souvent discutées; mais l'examen des spectres renseigne aussi sur la répulsion interélectronique. Bien que dans l'ensemble peu exploitées, les informations sur la répulsion interélectronique peuvent se révéler très utiles pour l'étude de certaines structures; il en est ainsi en particulier pour les complexes de chrome III et d'acides aminés.

Dans le cadre des études entreprises au Laboratoire sur les complexes de chrome III et d'aminopolyacides nous avons préparé, entre autres, les chélates



et



Ils s'obtiennent simplement en chauffant vers 80°C une solution renfermant une mole d'un sel de chrome III et deux moles d'acide $H_2 I_d$ ou $H_2 I_p$; on ajoute progressivement à la solution quatre moles de KOH : après concentration et refroidissement on sépare des cristaux pourpre foncé pour $K[Cr(I_d)_2]$ et rose pour $K[Cr(I_p)_2]$. Les deux complexes diffèrent très nettement tant par leurs propriétés spectrales que par leur réactivité chimique; la différence étant trop importante pour être imputée au seul remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupe propyle, il faut admettre que les deux espèces n'ont pas la même symétrie.

Dans le complexe $Cr(I_p)_2^-$, l'interaction stérique des groupes propyle empêche les deux atomes d'azote d'occuper des positions *cis*. En effet, même dans le cas plus favorable de l'acide méthyliminodiacétique ($H_2 I_m$) une étude de modèles a démontré l'impossibilité d'existence des complexes *cis*-$M^{III}(I_m)_2^-$ ($M^{III} = Co^{III}$ et Rh^{III}); de fait, les complexes *cis*-$Co(I_m)_2^-$ et *cis*-$Rh(I_m)_2^-$ n'ont pu être obtenus (1); au contraire, les complexes *cis* et *trans*-$Co(I_d)_2^-$ et *cis-trans*-$Rh(I_d)_2^-$ ont été caractérisés [(1), (2)]. On est ainsi conduit à supposer pour le complexe $Cr(I_d)_2^-$ la structure *cis* (*fig.* 1).

C'est aussi la conclusion à laquelle ont abouti Weyh et Hamm qui ont récemment décrit un certain nombre de complexes de chrome III

dont $K[Cr(I_d)_2]$ (3). Ces auteurs se sont essentiellement fondés sur la valeur de Δ. Indépendamment de leur travail nous avons développé un raisonnement faisant largement appel aux données concernant la répulsion interélectronique. C'est ce raisonnement que nous allons exposer.

La figure 2 reproduit les spectres visibles des complexes $Cr(I_d)_2^-$ et $Cr(I_p)_2^-$.

Ces spectres comme ceux de tous les complexes de chrome III présentent, dans le visible deux bandes situées respectivement vers 500-550 mμ (I)

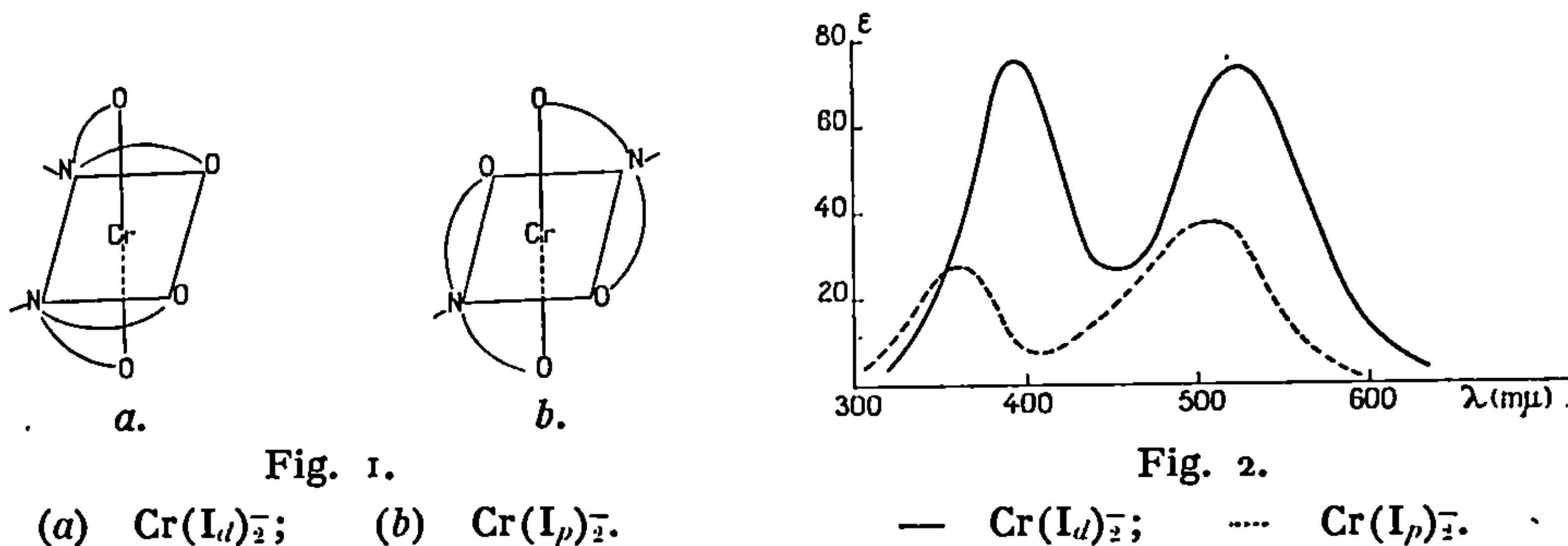


Fig. 1.
(a) $Cr(I_d)_2^-$; (b) $Cr(I_p)_2^-$.

Fig. 2.
— $Cr(I_d)_2^-$; ---- $Cr(I_p)_2^-$.

et 350-400 mμ (II) et attribuées aux transitions ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (I) et ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ (II) (4). Il est connu que le nombre d'onde ν_I de la bande I mesure la différence Δ entre les niveaux d_ε et d_γ (5); d'autre part, l'écart entre les bandes I et II, soit $\nu_{II} - \nu_I$ dépend étroitement des paramètres de répulsion interélectronique et principalement du paramètre B de Racah [(5), (6)]. Plus que Δ, l'écart $\nu_{II} - \nu_I$ renseigne sur la nature, ionique ou covalente, des liaisons Cr—N et Cr—O. Une augmentation du caractère covalent des liaisons se traduit par une dilatation du nuage électronique associé à l'ion central, c'est-à-dire par une diminution de la répulsion interélectronique (et donc l'écart $\nu_{II} - \nu_I$) [(5), (6)]. Or on prévoit que la répulsion doit être plus faible dans les composés *cis* où les liaisons ont donc un caractère covalent plus marqué que dans les composés *trans*. Ceci a déjà été signalé pour certains complexes de Cr III (8).

Les acides H_2I_d et H_2I_p étant généralement tricoordinateurs, chacune des espèces doit renfermer deux liaisons Cr—N et quatre liaisons Cr-carboxyle. Les valeurs de Δ (tableau I) sont en effet de l'ordre de grandeur que l'on attend pour un champ de coordinats comportant deux atomes d'azote et quatre groupes carboxyliques. D'autre part, la présence d'une bande unique vers 1640 cm^{-1}, dans la région 1500-1800 cm^{-1} du spectre infrarouge, prouve que les quatre groupes carboxyliques sont liés à Cr par des liaisons sensiblement équivalentes et, au moins partiellement, covalentes (9). On observe toutefois que la fréquence de la vibration ν_a(COO) est un peu plus élevée dans $Cr(I_d)_2^-$ ($\nu_a = 1650$ cm^{-1}) que dans $Cr(I_p)_2^-$ ($\nu_a = 1640$ cm^{-1}), ce qui constitue une première indication car

on sait que le caractère covalent des liaisons M—O augmente quand ν_a croît [(12), (13)]. Mais l'élément déterminant est apporté par le tableau I. On y constate que l'écart $\nu_{II} - \nu_I$ est nettement plus faible dans $Cr(I_d)_2^-$ que dans $Cr(I_p)_2^-$. La structure *cis* de $Cr(I_d)_2^-$ est donc établie. Les structures proposées sont également confirmées par la comparaison des coefficients d'extinction molaires : $Cr(I_d)_2^-$ est nettement plus absorbant que $Cr(I_p)_2^-$, ce qui suppose pour le premier une symétrie plus faible que celle du second (10). Nous avons vérifié le critère de symétrie $\nu_{II} - \nu_I$ en l'appliquant à quelques complexes de chrome et d'acides aminés de structure connue (tableau I).

TABLEAU I.

	ν_I (cm⁻¹).	ε_I.	ν_{II} (cm⁻¹).	ε_{II}.	$\nu_{II} - \nu_I$ (cm⁻¹).
$Cr(I_d)_2^-$	19 300	76	25 800	78	6 500
$Cr(I_p)_2^-$	20 000	40	27 600	28	7 600
$Cr(en)(ox)_2^-$ (a)	18 800	88	25 400	95	6 600
$Cr(P_t)^-$ (b)	19 600	118	25 950	83	6 350
$[Cr(N_t)_2]^{3-}$ (c)	20 000	50	27 850	30	7 850

(a) En = $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$; $ox^{2-} = {}^-OOC—COO^-$ (6);

(b) $P_t^{4-} = (^-OOC—CH_2)_2N—CH_2—CH_2—CH_2—N(CH_2—COO^-)_2$ (3);

(c) $N_t^{3-} = N(CH_2COO^-)_3$ (11).

On constate, si l'on ne retient que les complexes dont les coordinats sont constitués par 2 N et 4 carboxyles que l'écart $\nu_{II} - \nu_I$ varie peu pour les composés *cis*-N; pour les complexes *trans*-N, cet écart est, par contre, d'environ 20 % plus grand. La différence $\nu_{II} - \nu_I$ apparaît ainsi plus significative que la valeur de Δ. Nous avons aussi examiné le cas des complexes de Co III et Rh III de configurations $3d^6$ et $4d^6$. Comme ceux de Cr(III) ils présentent dans le visible deux bandes I′ et II′ dont la position dépend

TABLEAU II.

	$\nu_{I'}$ (*) (cm⁻¹).	$\nu_{II'}$ (cm⁻¹).	$\nu_{II'} - \nu_{I'}$.
cis-Co $(I_d)_2^-$ (2)	17 800	26 330	8 530
trans-Co $(I_p)_2^-$ (2)	18 530	27 770	9 240
Co (en) $(ox)_2^-$ (2)	18 530	25960	7 430
cis-Co $(NH_3)_2(ox)_2^-$ (2)	18 000	26 030	8 060
CoEt⁻ (5)	18 650	26 300	7 650
trans-Rh $(I_d)_2^-$ (1)	27 750	35 200	7 450
cis-Rh $(I_d)_2^-$ (1)	27 600	33 900	6 300
trans-Rh $(I_m)_2^-$ (1)	27 650	35 400	7 800

(*) Le dédoublement, prévu par la théorie (7), de la bande I′ en deux bandes I'_A et I'_B est effectivement observé pour les complexes *trans* de Co III et Rh III; $\nu_{I'}$, est alors pris égal à $1/2(\nu_{I'_A} + \nu_{I'_B})$.

de la nature de l'environnement de l'ion central : $\nu_{I'}$ mesure la différence d'énergie Δ des orbitales d_ε et d_γ diminuée d'une petite quantité due à la répulsion interélectronique, répulsion qui détermine par ailleurs en grande partie la valeur de $\nu_{II'} - \nu_{I'}$ (6). Le tableau II montre, comme le tableau I, que l'écart $\nu_{II'} - \nu_{I'}$ est plus grand pour les composés *trans* que pour les composés *cis*.

On vérifie ainsi que la différence $\nu_{II} = \nu_{I}$ constitue un critère de symétrie très utile pour la détermination des structures des complexes dont les coordinats sont comparables.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) B. B. SMITH et D. T. SAWYER. *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 922.
(2) J. HIDAKA, Y. SHIMURA et R. TSUCHIDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*. 35, 1962, p. 567.
(3) J. A. WEYH et R. E. HAMM, *Inorg. Chem.*, 7, 1968, p. 2431.
(4) C. G. S. PHILLIPS et R. J. P. WILLIAMS, *Inorg. Chem.*, 2, Oxford, 1966.
(5) G. K. JORGENSEN, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in complexes*, Pergamon, 1962.
(6) C. K. JORGENSEN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4745.
(7) F. BASOLO, C. J. BALLHAUSEN et J. BJERRUM, *Acta Chem. Scand*, 1955, p. 810.
(8) N. ISRAILY, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1426.
(9) K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley, 1963.
(10) C. J. BALLHAUSEN, *Intensities of Spectral Bands in Transition Metal Complexes* dans *Progress in Inorganic Chemistry*, 2, Interscience Publishers, 1960.
(11) A. UEHARA, E. KYUNO et R. TSUCHIYA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1967, p. 2317.
(12) D. T. SAWYER et P. J. PAULSEN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 5178; 81, 1959, p. 816; 82, 1960, p. 4190.
(13) N. ISRAILY, P. GOUZERH et P. SOUCHAY, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 897.

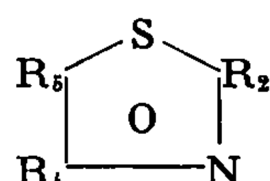
(*Laboratoire de Chimie IV*,
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*,
75-*Paris*, 5e).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude en spectrométrie de masse de dérivés du thiazole diversement substitués.* Note (*) de MM. **Alain Friedmann**, **Gérard Salmona**, **Georges Curet**, **Roger Phan Tan Luu** et **Jacques Metzger**, transmise par M. Georges Champetier.

On décrit les spectres de masse de douze thiazoles fonctionnels.
Ces composés donnent des ions moléculaires abondants et des fragmentations spécifiques, utiles dans la recherche de structure d'un thiazole inconnu; ces fragmentations confirment les études déjà publiées ([1]).

Tableau I.

Thiazoles.



	R_2.	R_4.	R_5.
(I *a*)	NO_2	H	H
(I *b*)	OCH_3	H	H
(II *a*)	H	H	NO_2
(II *b*)	H	H	CH_3O
(II *c*)	H	H	C_2H_5O
(II *d*)	H	H	Br
(III)	Br	H	Br
(IV)	$NHCOCH_3$	H	NO_2
(V)	NH_2	H	NO_2
(VI)	Br	H	NO_2
(VII)	Cl	H	NO_2
(VIII)	$N(CH_3)_2$	H	NO_2

Les spectres de masse des thiazoles présentent tous un pic moléculaire important qui est souvent le pic de base et des fragments formés par la coupure des liaisons 1-2 et 3-4.

La présence d'un groupement nitro, en destabilisant la molécule ([2]), lui confère une fragilité importante (I *a*, II *a*, IV.VIII); au contraire le groupement diméthylamino a un effet stabilisateur pour le cycle thiazolique (VIII) ([3]).

Les différences qui résultent du remplacement du chlore par le brome, proviennent de l'électronégativité différente des deux atomes ([4]).

On met en évidence des effets ortho sur les thiazoles substitués en position 5 (II *a*...*d*) et en position 2-5 (III...VIII).

Conditions opératoires. — Les spectres de masse ont été enregistrés au moyen d'un appareil « A. E. I. M S 9 » sur des échantillons directement vaporisés dans la chambre d'ionisation pour les solides et chauffés préala-

TABLEAU II. — *Spectres de masse des thiazoles.*

(I *a*).		(I *b*).		(II *a*).		(II *b*).		(II *c*).	
M/e.	%.	M/e.	%.	M/e.	%.	M/e.	%.	M/e.	%.
26	22	26	5	26	6	26	2	26	4
27	29	27	6	27	6	27	3	27	14
28	60	28	21	28	50	28	15	28	17
29	12	32	6	29	9	29	5	29	44
30	40	39	2	30	18	31	5	40	4
31	40	40	3	32	8	39	4	45	19
40	10	42	19	34	4	40	9	46	36
42	14	44	7	36	13	44	6	56	13
43	57	45	22	38	8	45	82	57	8
44	44	56	56	39	9	47	4	58	13
45	36	57	18	40	4	57	12	59	14
56	29	58	36	41	8	58	17	73	53
57	98	59	8	42	8	59	3	75	8
58	49	60	4	43	16	72	10	85	4
76	11	85	14	44	100	73	11	86	5
83	18	86	20	45	31	85	6	100	4
84	20	100	79	57	82	88	13	101	100
100	48	114	94	58	9	100	9	102	12
102	3	115	100	59	8	115	100	103	15
114	6	116	13	84	70	116	9	129	33
130	100	117	6	99	6	117	7	130	3
131	6	—	—	113	6	—	—	131	3
132	6	—	—	130	58	—	—	—	—
—	—	—	—	131	3	—	—	—	—
—	—	—	—	132	2	—	—	—	—

(II *d*).		(III).		(IV).		(V).	
M/e.	%.	M/e.	%.	M/e.	%.	M/e.	%.
27	3	26	6	26	3	26	6
28	16	27	11	27	10	27	24
29	3	32	11	28	30	28	38
31	5	38	9	29	4	29	7
32	5	44	11	30	4	30	7
42	5	45	6	41	5	31	25
43	5	56	7	42	9	32	5
44	8	57	76	43	100	39	3
45	10	79	5	44	14	41	3
56	5	81	10	45	8	43	100
57	100	82	18	53	3	44	11
58	4	83	46	55	4	45	15
59	5	93	4	57	7	46	8
79	4	106	4	71	7	53	6
84	85	136	9	72	4	54	7
85	6	138	11	98	9	55	26
86	3	162	69	99	12	57	46
136	8	164	100	129	5	58	25
138	9	241	32	145	68	59	6
163	70	243	84	146	3	60	11
165	83	244	9	187	14	72	11
166	4	245	2	188	1	99	36
167	2	246	2	189	1	145	46
—	—	—	—	—	—	146	2
—	—	—	—	—	—	147	2

blement pour les liquides; on a utilisé plusieurs énergies d'ionisation (70 et 12 eV). Les mesures de masse ont été effectuées à une résolution supérieure à 10 000, en utilisant comme produit de référence l'hexafluorotributylamine.

(*) Séance dy 16 juillet 1969.

(1) G. M. Clarke, R. Grigg et D. H. Williams, *J. Chem. Soc.*, (B), 1966, p. 339.
(2) J. H. Beynon, R. A. Saunders et A. E. Williams, *Ind. Chim. Belg.*, 29, 1964, p. 311.
(4) Z. Pelau, D. H. Williams, H. Budzikiewicz et C. Djerassi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 574.
(4) Mac Lafferty, *Anal. Chemistry*, 16, 1962, p. 34.

(*Laboratoire de Structure et Réactivité en série hétérocyclique, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Marseille-Saint-Jérôme, 13-Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les réfractions des hétérocycles penta-atomiques et leurs dérivés mono-substitués.* Note (*) de MM. **Henri Lumbroso** et **Daniel Marcel Bertin**, présentée par M. Paul Laffitte.

1. En dépit de la conjugaison qui y est présente (indiquée par leurs énergies de résonance E_R et leurs moments mésomères *m* élevés malgré leur faible longueur L), les réfractions R, pour la raie D, du sodium, des hétérocycles penta-atomiques Hét. = C_4H_4X sont nettement inférieures à celles R'_0 calculées à partir (A′ et A″ atomes A hybridés sp^2 et sp^3) des incréments des liaisons C″—C″, $(C{=}C)_{app.}$, C″—H, C″—X″ (pour X ≠ Se) et H—N″ proposés par Vogel [1] et de l'incrément R(C″—Se″) = 6,0 cm^3, déduit de la réfraction de séléniures aliphatiques [2] :

Composé.	R(liquide) (cm^3).	$E' = R - R'_0$.	E_R [3] (kcal/mole).	*m* [3] (D).
Cyclopentane	23,15	—0,16	–	–
Cyclopentadiène	21,84	—0,44	–	–
Furanne	18,3	—1,1	17	0,4
Pyrrole	20,7	—0,5	14	1,0
Méthyl-N pyrrole	25,7	—0,3	–	1,4
Thiophène	24,4	—1,1	24	1,9
Sélénophène	28,0	—0,3	–	1,4
Benzène	26,2	—0,3	40	–

Malgré que la conjugaison de l'hétéroatome X avec le phényle soit, dans les dérivés Ph—X, moins forte que la conjugaison totale au sein des hétérocycles Hét. (X), comme en témoignent les valeurs de leurs énergies de conjugaison $E_C[E_C = E_R(PhX) - E_R[PhH)]$ et des rapports *m*/L, les exaltations apparentes, de conjugaison, $\mathcal{E}'$ des dérivés Ph—X sont positives :

Ph—X.	$\mathcal{E}'$ [1] (cm^3).	E_C [3] (kcal/mole).	*m* [4] (D).
Ph—Me	0,3	–	0,4
Ph—OMe	0,3	3	0,9
Ph—NH_2	1,0	3,5	1,7
Ph—NMe_2	1,6	–	2,0
Ph—SMe	0,7	0,6	0,4
Ph—SeMe	0,5 [2]	–	0,2

Dans les hétérocycles penta-atomiques les carbones sont sp^2 et de ce fait on devrait (si cela était possible) calculer la réfraction additive à partir des incréments des liaisons C′—C′, C′=C′, C′—H et C′—X′, qui sont inconnaissables. De même, le calcul de la réfraction additive des dérivés Ph—X devrait se faire à partir de R(Ph)=R(PhH)—R(H—C′) et R(C′—X) et non de R′(Ph)=R(PhH)—R(H—C″) et R(C″—X) [*cf.* [1]]. Or

les polarisabilités optiques de liaison, qui ont pour expression $\alpha = \sum (e_i^2/f_i)$ où f_i désigne *une* constante de rappel de l'électron i et sont quasi proportionnelles aux réfractions de liaison (pour la raie D), doivent *diminuer* quand on passe de la liaison C′—A à la liaison C″—A car les énergies des liaisons C′—A sont supérieures à celles des liaisons C″—A ([5]) Par suite, pour obtenir les exaltations *vraies* E(Hét.) et $\mathcal{E}$(Ph—X), à partir des exaltations apparentes E′ et $\mathcal{E}'$, on doit ajouter à E′ un terme plus grand que celui dont il faut accroître $\mathcal{E}'$:

$$R(C{=}C)_{app.} + 4\,R(H{-}C'') = R(C'{=}C') + 4\,R(H{-}C') = R(\text{Éthylène}),$$
$$E(\text{Hét.}) = E'(\text{Hét.}) + [R(C''C'') - R(C'C')] - 4\,[R(C''H) - R(C'H)] + 2\,[R(C''X'') - R(C'X')];$$
$$\mathcal{E}(Ph{-}X) = \mathcal{E}'(Ph{-}X) + [R(C''X'') - R(C'X')] - [R(C''H) - R(C'H)],$$

les énergies (99,5 et 103,0 kcal/mole), et les réfractions, des liaisons C″H et C′H ne différant que de 3 %, alors que celles, 85,5 et 101,8 kcal/mole, de C″C″ et C′C′ s'écartent de plus de 15 % et qu'il pourrait bien en être de même pour les liaisons C″X″ et C′X′.

Malgré cela on peut se demander si les effets d'hybridation des atomes sont suffisants pour expliquer, à eux-seuls, les valeurs négatives observées pour les réfractions du cyclopentadiène et des hétérocycles penta-atomiques :

$$E(\text{Pentadiène-1.3}) = R(\text{Pentadiène-1.3}) - R(\text{Pentadiène-1.4}) = 1{,}27\ \text{cm}^3,$$
$$E'(\text{Pentadiène-1.3}) = 25{,}66 - R'_0 = 1{,}32\ \text{cm}^3,$$
$$E'(\text{Cyclopentadiène}) = 21{,}84 - R'_0 = -0{,}44\ \text{cm}^3;$$
$$E(\text{Hexadiène-2.4}) = R(\text{Hexadiène-2.4}) - R(\text{Hexadiènes-1.4 ou 1.5}) = 1{,}69 \text{ ou } 1{,}72\ \text{cm}^3,$$
$$E'(\text{Hexadiène-2.4}) = 30{,}77 - R'_0 = 1{,}78\ \text{cm}^3,$$
$$E(\text{Cyclohexadiène-1.3}) = R(\text{Cyclohexadiène-1.3}) - R(\text{Cyclohexadiène-1.4}) = -2{,}68\ \text{cm}^3,$$
$$E'(\text{Cyclohexadiène-1.3}) = 23{,}89 - R'_0 = -3{,}04\ \text{cm}^3;$$
$$E'(\text{Octatriène-2.4.6}) = 39{,}20 - R'_0 = 1{,}39\ \text{cm}^3,$$
$$E'(\text{Benzène}) = 26{,}18 - R'_0 = -0{,}32\ \text{cm}^3;$$
$$E(\text{Hét.})\,[\sim E'(\text{Hét.})] < 0 \quad \text{alors que} \quad E[(CH_2{=}CH)_2X] > 0.$$

Tout ceci montre que c'est l'effet dit « de cycle », déjà postulé par divers auteurs, qui serait essentiellement responsable des exaltations négatives du cyclopentadiène, des hétérocycles penta-atomiques, du cyclohexadiène-1.3 et du benzène.

2. Pour passer de $\mathcal{E}'$(Hét.—Y) à $\mathcal{E}$(Hét.—Y) il faut effectuer la même correction que pour passer de $\mathcal{E}'$(Ph—Y) à $\mathcal{E}$(Ph—Y). Aussi les écarts $\mathcal{E}'$(Hét.—Y) — $\mathcal{E}'$(Ph—Y) sont-ils significatifs (tableau) :

Tableau.

Y.......	Me.	Cl.	Br.	I.	OMe.	SMe.	CN.	CHO.	CH=CH_2.	NO_2.
(PhY) ([1])......	0,3	0,1	0,1	0,0	0,3	0,7.	0,7	1,3	1,3 ([a])	0,9
(2-FuY) ([a]).....	0,2	–	–	—0,1	—0,3	–	.1,3	2,4	1,3	–
(2-ThY) ([b]).....	0,3	0,1	0,0	0,0	0,2	1,0 ([b])	1,4	1,9	–	2,1 ([a])
(2-Pyr. Y).....	0,0	–	–	–	–	–	–	1,8	–	–

([a]) Calculée à partir de données empruntées à la bibliographie; ([b]) *Voir* ([7]).

Pour les dérivés à substituants donneur d'électrons (Y_d), les exaltations $\mathcal{E}'$ diffèrent assez peu; ce qui justifierait le mode de calcul adopté pour les moments électriques des dérivés Hét.—Y_d dans nos précédentes recherches : $M = \mu(\text{Hét.}) + \mu(\text{Ph}-Y_d)$ (7). Par contre, on note un accroissement net de $\mathcal{E}'$ quand on passe (Y_a : substituant attracteur d'électrons) de Ph—Y_a au dérivé Hét.—Y_a correspondant. Divers auteurs (8) ont indiqué pour 2-FuCHO et 2-ThCHO des énergies de conjugaison beaucoup plus fortes que celle se rapportant au benzaldéhyde.

En première approximation l'accroissement, $\Delta\mathcal{E}'$, constaté quand on passe de Ph—Y_a à Hét.—Y_a peut être attribué à la participation, pour ces derniers, du schéma d'interaction D_2 contenant les doubles liaisons $\overset{+}{X}=C$ et $C=C(\overline{Y}_a)$ (3). La valeur de $\Delta\mathcal{E}'$, pour Y_a donné, doit croître avec l'énergie de résonance de l'hétérocycle C_4H_4X (3). On voit alors, si l'on accepte pour le thiophène la structure classique de Ingold (similaire à celles du furanne et du pyrrole), que, pour Y_a fixé, l'accroissement $\Delta\mathcal{E}'$ noté quand on passe de Ph—Y_a à 2-Th—Y_a ne se place pas comme attendu, étant inférieur à celui observé quand on passe de Ph—Y_a à 2-Fu—Y_a (et ceci d'autant plus qu'une participation égale du schéma D_2 doit accroître beaucoup plus la réfraction de 2-Th—Y_a que celle de 2-Fu—Y_a, car $R(C=S)-R(C-S) = 7{,}30\ \text{cm}^3$ alors que $R(C=O)-R(C-O) = 1{,}78\ \text{cm}^3$ seulement). Le modèle benzénoïde, proposé par Longuet-Higgins (9) pour le thiophène, s'il prévoit que le pouvoir de conjugaison de 2-Th est supérieur à celui de Ph (10), ne prédit pas ce que nous venons d'écrire, étant complètement distinct de celui communément admis pour le furanne.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) A. I. Vogel, W. T. Cresswell, G. H. Jeffery et J. Leicester, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 514.
(2) L. Chierici, H. Lumbroso et R. Passerini, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 686.
(3) *Voir* H. Lumbroso et C. Carpanelli, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 3198.
(4) *Cf.* H. Lumbroso, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 643.
(5) A. Streitwieser Jr, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, p. 246; C. W. N. Cumper, *Wave Mechanics for Chemists*, Heinemann Educational Books Ltd., Londres, 1966, p. 221.
(6) G. H. Jeffery, R. Parker et A. I. Vogel, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 570.
(7) H. Lumbroso, D. M. Bertin et P. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).
(8) *Voir* R. A. Pethrick et E. Wyn-Jones, *J. Chem. Soc.*, A, 1969, p. 713.
(9) H. C. Longuet-Higgins, *Trans. Faraday Soc.*, 45, 1949, p. 173.
(10) J. de Heer, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4802.

(Laboratoire de Chimie générale,
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Attribution des fréquences de vibration de l'ion oxonium.* Note (*) de MM. **Michel Fournier**, **Guy Mascherpa**, **Daniel Rousselet** et Mme **Jacqueline Potier**, transmise par M. Fernand Gallais.

A partir des spectres de $H_3O^+ClO_4^-$ et $D_3O^+ClO_4^-$ à 25° et — 180°C, on attribue ν_3 et ν_1 aux fréquences 3 220 et 2 820 cm⁻¹ (2 390 et 2100 dans D_3O^+) et $2\nu_4$ à 3 340 cm⁻¹ (2 480).

Si l'existence de l'ion oxonium ne fait plus de doute pour personne, il n'en reste pas moins que les auteurs ne sont pas d'accord sur les attributions des différentes fréquences de vibration. Une étude critique des données de la littérature a été faite par Giguère [1] qui, par ailleurs, a déterminé le spectre infrarouge de $H_3O^+ClO_4^-$ entre 600 et 300 cm^{-1} [2].

L'ion H_3O^+ est pyramidal et aplati. Libre il possède la symétrie C_{3v}; deux vibrations d'espèce A_1 sont totalement symétriques alors que deux autres d'espèces E, sont doublement dégénérées. Toutes ces vibrations sont actives en infrarouge et en Raman, mais d'après [1], [3], [4] et [5] les vibrations ν_4 et ν_2 sont attribuables sont ambiguïté respectivement à des domaines voisins de 1680 et 1100 cm^{-1}; il n'en est pas de même pour ν_1 et ν_3. En effet, si la plupart des auteurs [[1], [3]] sont conduits à les situer dans un large massif étalé entre 2 500 et 3 400 cm^{-1}, d'autres [[4], [5]] attribuent le domaine 3 200-3 400 cm^{-1} à ν_1 et le domaine 2 600-2 800 cm^{-1} à ν_3 alors que Mullhaupt [6] dont nous n'avons pu obtenir le travail penserait que ν_3 est supérieur à ν_1.

Afin de résoudre ce problème on a redéterminé et étudié les spectres d'absorption infrarouge de $H_3O^+ClO_4^-$ et $D_3O^+ClO_4^-$ entre 4 000 et 400 cm^{-1} à température ambiante où H_3O^+ et D_3O^+ sont libres [7] et à — 160°C où ils sont bloqués. Dans ce dernier cas, il y a non seulement affinement des raies, mais aussi une levée de dégénérescence de ν_3 et ν_4.

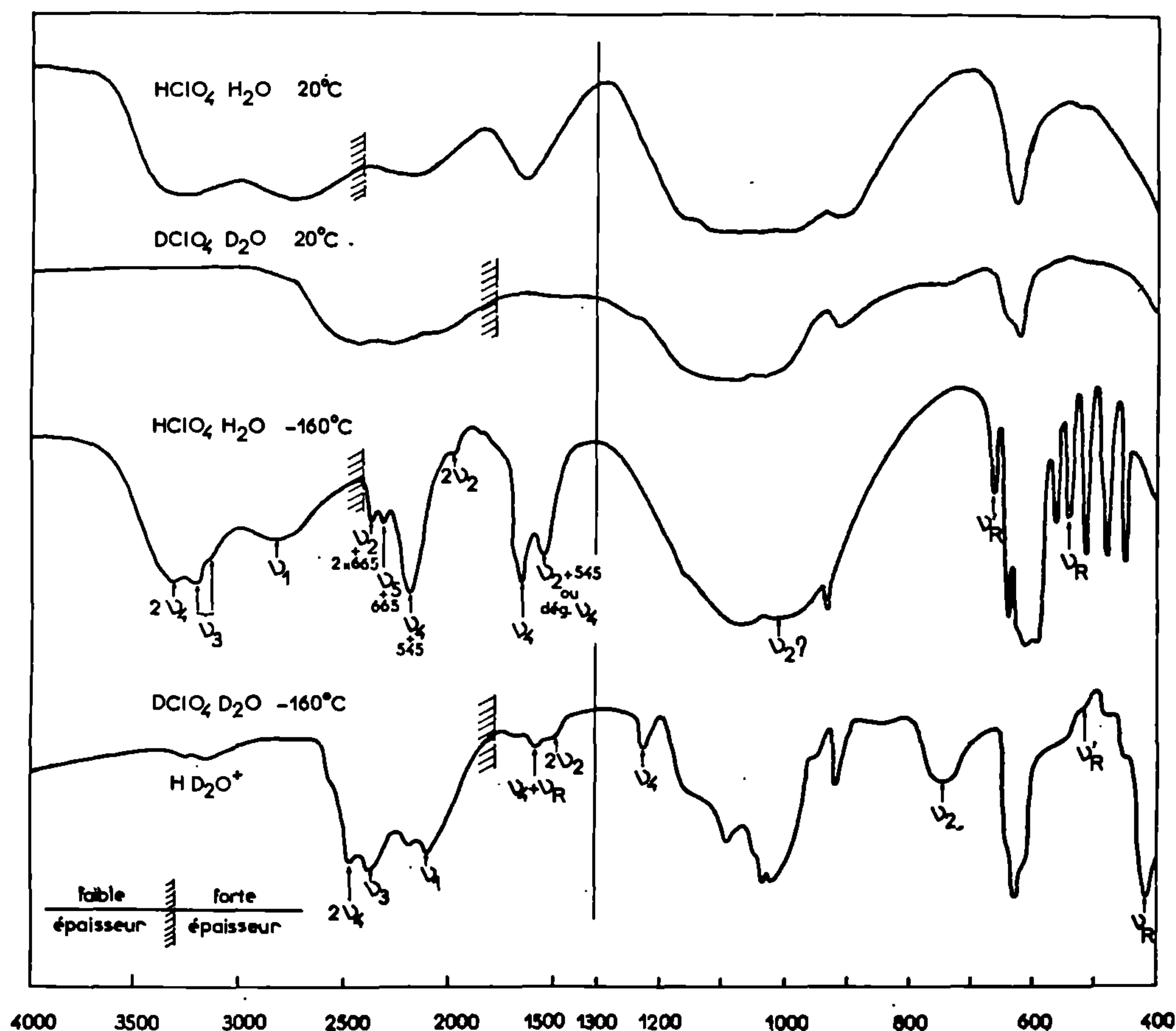
La figure reproduit les spectres de $H_3O^+ClO_4^+$ et $D_3O^+ClO_4^-$ obtenus dans ces conditions. L'intérêt du travail à — 160°C est nettement mis en évidence.

On y retrouve à 1670 cm^{-1} (1235 pour D_3O^+), valeur en bon accord avec les données de la bibliographie, une bande toujours *attribuée à* ν_4.

On note ensuite un large massif compris à température ambiante entre 3 200 et 2 600 cm^{-1} et généralement attribué à ν_1 et ν_3. Cependant, il apparaît ici, sous faible épaisseur, résolu en deux bandes maximales à 3 300 et 2 780 cm^{-1}. Dans D_3O^+ elles apparaissent dans un massif peu résolu où l'on distingue assez mal des maximums vers 2 450 et 2 250 cm^{-1}.

A — 160°C par contre, tout ce domaine est bien découpé en trois bandes à 3 220 cm^{-1} (intense), 3 340 cm^{-1} (plus faible) et 2 820 cm^{-1} (plus large) que l'on retrouve dans le produit deutérié à 2 480, 2 390 et 2100 cm^{-1}.

Le spectre de D_3O^+ à basse température présente à 3180 et 2180 cm^{-1} deux bandes attribuables aux vibrations de valence de HD_2O^+.



Par analogie avec les attributions faites pour NH_3 en particulier par Hornig et Reding [9], puis Corset [10] il semble normal d'attribuer à ν_1 la plus basse fréquence, ici 2 820 cm^{-1} (2100 en deutérié).

Pour ν_3, on peut maintenant hésiter à — 160°C entre les deux autres bandes en notant cependant que $2\nu_4$ (1670×2) coïncide avec 3 340 (1235×2 $\simeq$ 2 480 pour le produit deutérié). Ceci conduit à attribuer ν_3 *à* 3 220 cm^{-1} d'autant plus qu'un recuit prolongé à — 160°C fait apparaître à 3140 cm^{-1} un épaulement attribuable à la levée de dégénérescence de ν_3 due à la symétrie C_1 du site H_3O^+ [11].

Un renforcement de cette présomption pourrait être trouvé dans l'application de la règle du produit de Teller-Redlich. Le produit des G_E calculé

à partir de la structure de Nordman [12] est de 1,89. Il vaut 1,82 pour $\nu_3 = 3\,220$ (2 390 pour D_3O^+) et $\nu_4 = 1670$ (1230) et 1,87 avec $\nu_3 = 2\,820$ (2100 pour D_3O^+). La différence est trop faible pour être significative, cependant elle ne contredit pas la première conclusion.

Il est regrettable que l'on ne puisse utiliser cette règle pour les vibrations de la classe A_1 où une donnée relative à ν_2 manque. En effet, tous les auteurs situent ν_2 entre 1000 et 1150, or dans le cas des perchlorates ν_3 de ClO_4^-, lorsqu'il y a levée de dégénérescence, elle est justement située à 1020 [cas de la série des perchlorates doubles étudiés par l'un de nous [8]] et on la retrouve ici à 1020 dans le produit deutérié. On doit cependant situer ν_2 *au voisinage de* 1020 d'autant plus que dans le produit normal cette bande est particulièrement intense. Si l'on attribue ν_2 (D_3O^+) à la bande 755 cm^{-1} [785 pour [3]] cela conduit à un rapport isotopique 1020/755 = 1,36 identique à celui de ν_4, l'autre vibration de déformation. Rappelons enfin que Ferriso et Hornig avaient indiqué $\nu_2 = 1060\ cm^{-1}$ pour H_3O^+ ($\rho = 1,36$).

Entre les deux domaines précédents, on trouve dans un échantillon de forte épaisseur, un groupe de trois bandes à 2 200 (fortes), 2 320 et 2 360 cm^{-1} (petites). Ce sont des combinaisons. La dernière pourrait être attribuée à $2\nu_3$ (ClO_4^-) cet harmonique n'ayant jamais été observé dans les spectres de perchlorates il est préférable d'admettre les combinaisons $\nu_4 + 545$, $\nu_4 + 665$, $2\nu_2 + 665$, la première se trouvant dans le produit deutérié (1235 + 420). Il apparaît ensuite à 1980 (1500 dans D_3O^+) une petite bande (probablement $2\nu_2$) et à côté de $\nu_4 = 1670$ à 25°C, une bande à 1550 cm^{-1} attribuable, soit à la levée de dégénérescence de ν_4, soit à une combinaison ($\nu_2 + 545$), soit aux deux. Au-delà du domaine de ν_3 de ClO_4^- étudié plus haut en ce qui concerne ν_2 (H_3O^+) apparaît une région très riche (700-450). On y note seulement pour l'instant les deux bandes ν_R précédemment citées : 665 (520 pour D_3O^+) et 545 (420 pour D_3O^+) avec cette dernière, $\rho = 1,28$ tout comme la bande à 527 cm^{-1} de NH_3 et 406 cm^{-1} de ND_3 [9].

En utilisant les mêmes approximations que [9], on a pu calculer les différentes constantes de force, pour les différentes valeurs de l'angle au sommet par [7] et [11] pour H_3O^+ et D_3O^+. Le calcul a permis de montrer que pour rendre compte de l'ensemble des spectres dans ce cas comme dans celui de NH_3 [10], on doit admettre la même géométrie pour H_3O^+ et D_3O^+.

α......	102°.	104°.	107°.	112°.	NH_3 = 106.
f_d........	5,45	5,44	5,44	5,43	6,13
f_{dd}.......	—0,37	—0,35	—0,32	—0,29	—0,07
d^2f_α.......	0,407	0,404	0,402	0,421	0,589
$d^2f_{\alpha\alpha}$.....	—0,080	—0,069	—0,048	0,010	—0,050

L'ensemble des constantes de forces obtenues pour $\alpha = 102°$ donne le meilleur accord avec les huit fréquences fondamentales observées (écart

moyen : 0,78 % ; écart maximal : 1,7 %). Ceci est à rapprocher des résultats de Mullhaupt d'après (7).

Le changement d'angle entraîne une très faible variation du rapport de Teller-Redlich pour les fréquences de la classe E, 1,88 pour 102° et 1,89 pour 112°.

Il faut noter que si l'on inverse les valeurs de ν_1 et ν_3, on est conduit à une constante d'interaction f_{dd} positive, à l'encontre de ce que l'on trouve pour NH_3 et H_2O (12).

On notera enfin qu'un travail purement théorique de Bishop (13) sur H_3O^+ libre à partir d'une fonction d'onde monocentrique, conduit à la même attribution.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) Giguère, *Rev. Chim. min.*, 3, 1966, p. 627.
(2) Giguère et Savoie, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 2698.
(3) Ferriso et Hornig, *J. Chem. Phys.*, 23, 1955, p. 1464.
(4) Gillard et Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 1640.
(5) Taylor et Vidale, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5999.
(6) Mullhaupt, Thèse.
(7) Lee et Carpenter, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 279.
(8) Rousselet, *Thèse*, Montpellier, 1968 (n° A. O. 2659).
(9) Reding et Hornig, *J. Chem. Phys.*, 22, 1954, p. 1926.
(10) Corset, *Thèse*, Bordeaux, 1967.
(11) Nordman, *Acta Crystal*, 15, 1962, p. 18.
(12) Mansel Davies, *Infrared spectroscopie and molecular structure*, p. 118.
(13) Bishop, *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 4453.

(*Laboratoire des Acides Minéraux,*
Associé au C.N.R.S.,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CATALYSE. — *Étude de la cinétique formelle des réactions catalytiques hétérogènes consécutives.* Note (*) de MM. **Gérard Thomas**, **Roger Montarnal** et **Pierre Boutry**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'analyse cinétique complète des réactions catalytiques impliquant un processus consécutif en phase adsorbée ne peut être effectuée que sur ordinateur. Une telle analyse est nécessaire pour l'exploitation rigoureuse des résultats expérimentaux et elle permet la détermination des propriétés caractéristiques du schéma réactionnel.

L'intervention des étapes d'adsorption en catalyse hétérogène est souvent traduite à l'aide d'un mécanisme du type Langmuir, dont l'exploitation cinétique dans le cas d'une réaction simple est très classique et assez aisée. Dans le cas de réactions consécutives, un schéma faisant intervenir explicitement les réactifs en phase adsorbée est tout aussi nécessaire ([1]), mais le traitement mathématique devient alors si complexe dans le cas général qu'il ne permet pas l'exploitation « manuelle » des équations; ceci conduit, en fait à ne traiter que des cas particuliers ([2]) ou à raisonner sur la seule phase gazeuse, ce qui est incomplet ou erroné.

L'objet de cette Note est, pour les réactions catalytiques consécutives, de rappeler d'abord la nécessité de l'utilisation du schéma cinétique correct, de montrer comment l'emploi d'ordinateurs permet aujourd'hui de traiter le problème théorique complet et de dégager à l'aide de quelques exemples les enseignements concrets et nouveaux ainsi apportés malgré les limites de toute exploitation cinétique formelle.

La figure 1 présente le schéma envisagé pour la réaction consécutive la plus simple (isomérisation en deux étapes par exemple) obéissant à un mécanisme de Langmuir : schéma du type rateau ([1]).

La nécessité d'un tel schéma apparaît lorsque le produit final C et l'intermédiaire B se forment initialement parallèlement avec des vitesses finies. En effet, à partir du véritable intermédiaire, σ_b, B et C se forment selon des processus parallèles tandis qu'un schéma consécutif en phase gazeuse (A $\rightarrow$ B $\rightarrow$ C) impliquerait une vitesse initiale nulle de formation de C.

Le calcul consiste d'abord à exprimer les différentes vitesses. Dans le cas, par exemple, d'un ordre un par rapport aux pressions A, B, C et aux concentrations en phase adsorbée σ_i :

$$\frac{dA}{dt} = -k_a A \sigma_v + k'_a \sigma_a = -k_1 \sigma_a,$$

$$\frac{dB}{dt} = -k_b B \sigma_v + k'_b \sigma_b = k_1 \sigma_a - k_2 \sigma_b,$$

$$\frac{dC}{dt} = -k_c C \sigma_v + k'_c \sigma_c = k_2 \sigma_b,$$

avec $\sigma_a + \sigma_b + \sigma_c + \sigma_v = 1$, en supposant un seul type de centre actif dont σ_v est la fraction libre. On dispose ainsi, pour les quatre inconnues, σ_a, σ_b, σ_c, σ_v, de quatre équations permettant de les calculer et de les réintroduire dans les expressions de vitesse. La résolution du système d'équations différentielles résultant est impossible « manuellement ». L'emploi d'un ordinateur, par contre, permet de traiter le problème théorique complet, c'est-à-dire d'obtenir les courbes d'évolution de A, B, C et des σ si l'on se donne les huit constantes de vitesse. L'intérêt de ce calcul est de pouvoir disposer du « catalogue » de tous les types possibles d'évo-

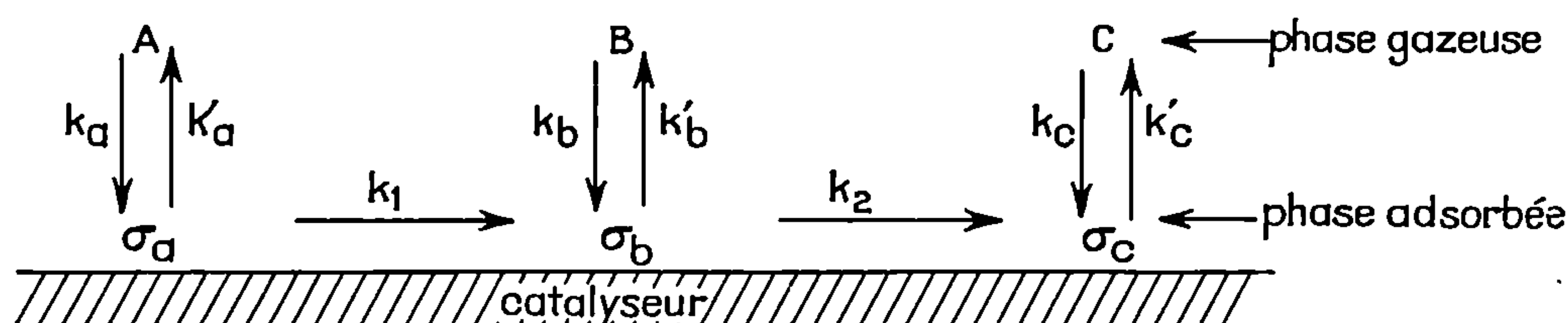
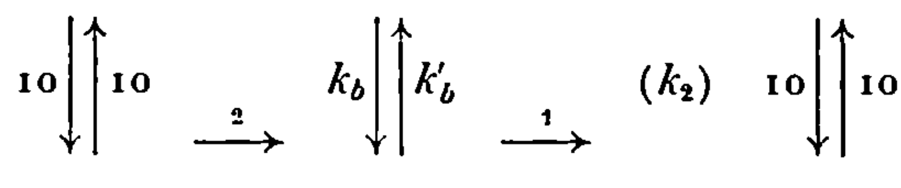


Fig. 1. — Processus catalytique consécutif en phase adsorbée.

lution dont certains sont loin d'être évidents (*fig.* 2 et 3) et de permettre conjointement, l'étude des propriétés caractéristiques du schéma et l'exploitation rigoureuse des résultats expérimentaux.

La figure 2, par exemple, correspondant au système ci-dessous montre les modifications importantes d'évolution apportées par la seule variation des constantes d'adsorption désorption de B.



Certaines propriétés peuvent être concrétisées et exploitées. En cinétique initiale $dB/dC = k'_b/k_2 = \rho$ (colonnes 1 à 3), propriété qui se démontre à partir des équations précédentes écrites pour $t = 0$; la mesure expérimentale de dB/dC fournit donc ρ. Il est intéressant de remarquer que B peut être un intermédiaire même si sa concentration en phase gazeuse reste inférieure à celle de C (colonne 1); ce résultat expérimental est cependant interprété à tort par certains auteurs [3] comme la preuve que B ne peut être un intermédiaire. La position du maximum est régie non seulement par ρ, mais par la valeur du coefficient d'adsorption $b_b = k_b/k'_b$; ainsi, de haut en bas, l'ordonnée du maximum croît lorsque b_b décroît. Les formules permettent de démontrer aisément une propriété du maximum.

$$\left(\frac{B}{A}\right)_{\max} = \frac{k'_b k_1 k_a}{k_b k_2 (k'_a + k_1)}.$$

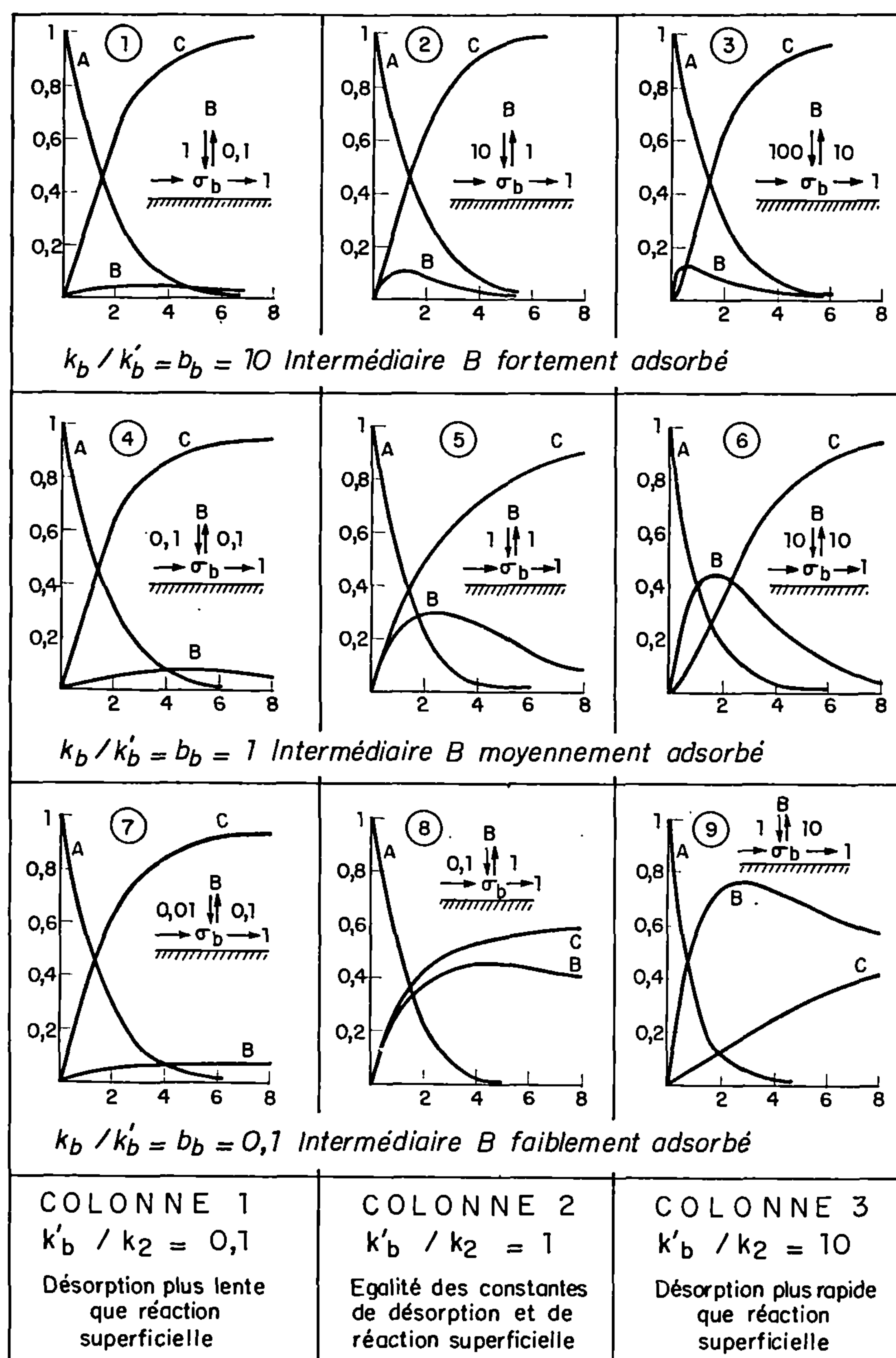


Fig. 2. — Modes d'apparition en phase gazeuse de l'intermédiaire B (concentrations en fonction du temps, en unités arbitraires).

L'évolution de C est aussi sous la dépendance de k_b et k'_b; sa formation est beaucoup plus lente pour les derniers cas 8 et 9. Par contre, la disparition de A est peu sensible aux valeurs de k_b et k'_b.

Au-delà de ces exploitations ou considérations particulières, des propriétés plus générales peuvent être étudiées quantitativement, telles que les lois d'évolution du maximum ou les rapports entre concentration

en phase adsorbée et en phase gazeuse. Enfin l'exploitation générale des résultats expérimentaux peut être effectuée, selon le principe classique, en déterminant le jeu des huit constantes de vitesse qui réalise la meilleure coïncidence entre évolution calculée et expérimentale; seuls les ordinateurs permettent de résoudre ce problème ici très complexe. Un point important concerne la possibilité d'existence de multiples solutions pour

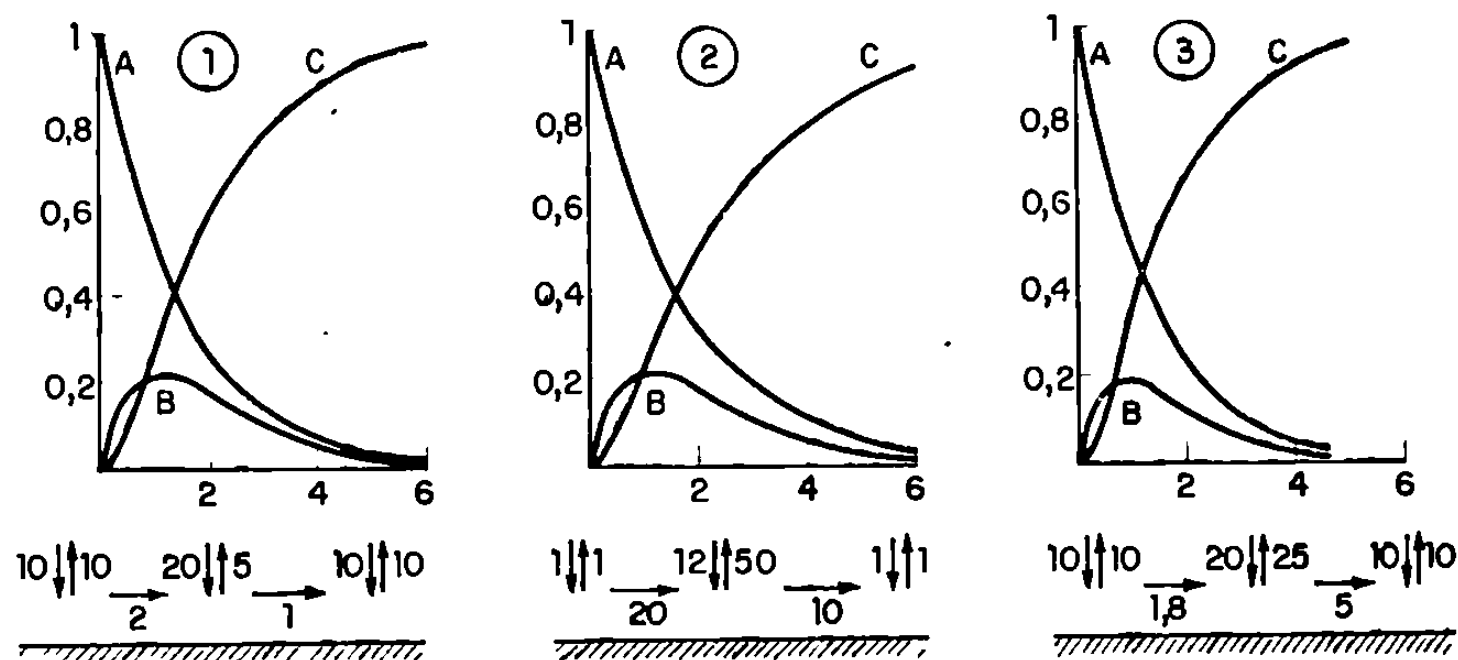


Fig. 3. — Analogie d'évolution pour trois cas fondamentalement différents.

le problème général à huit paramètres indépendants. Les trois cas de la figure 3 montrent, par exemple, des évolutions analogues pour des jeux de constantes fondalentalement différents, dont le seul point commun est la valeur de $\rho = 5$. Dans le cas 1, la faible valeur du maximum est due au coefficient d'adsorption élevé de B; dans le cas 2, elle est due à la grande vitesse relative des réactions superficielles; dans le cas 3, elle est due à la grande valeur de k_2/k_1. La différentiation entre les cas 3 et 1-2 peut être faite en expérimentant à partir de B car dans le cas 3 la vitesse initiale doit être cinq fois plus élevée environ que dans les autres cas. Par contre, la différentiation entre les cas 1 et 2 devra s'appuyer sur d'autres considérations. L'indétermination finale qui peut subsister n'enlève rien à la nécessité d'utiliser le schéma cinétique réel; elle ne fait que traduire les limites de toute analyse cinétique formelle, que le travail présenté permet de cerner de façon précise.

En conclusion, l'analyse cinétique des réactions considérées doit être faite à partir du schéma correct; le calcul effectué sur ordinateur permet, conjointement, l'étude théorique des propriétés de ce schéma et l'exploitation rigoureuse la plus complète des résultats expérimentaux.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) P. Boutry et R. Montarnal, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1102.
(2) J. H. de Boer et R. J. A. M. van den Borg, *IIe Congrès de Catalyse*, Paris, 40, 1960.
(3) L. Zanderighi, P. Schwarz et S. Carra, *Journal of Catalysis*, II, 1968, p. 187-194.

(*Institut Français du Pétrole,*
1, *avenue de Bois-Préau,*
92-*Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Solubilité et diffusion du fer dans l'argent monocristallin.* Note (*) de M. **Jean Bernardini**, Mme **Annie Combe-Brun** et M. **Jean Cabané**, présentée par M. Georges Chaudron.

La solubilité du fer dans l'argent varie entre 10^{-6} à 650°C et 40.10^{-6} à 920°C sous hydrogène ou argon purifiés. La présence d'oxygène, même à l'état de trace, la diminue considérablement. Aux températures inférieures à 800°C, les coefficients de diffusion sont trop élevés pour être expliqués à l'aide d'un mécanisme purement lacunaire. Une diffusion accélérée le long des dislocations pourrait rendre compte de ce phénomène.

Nous nous sommes proposés d'étudier, à l'aide du fer 59, la diffusion et la solubilité du fer dans l'argent. Les échantillons monocristallins, élaborés avec de l'argent de pureté 99,999 % sont polis électrolytiquement [1]; ils subissent un traitement thermique dans des conditions identiques à celles choisies pour la diffusion. Le traceur de haute activité spécifique (> 10 mCi/mg) est déposé électrolytiquement à la surface des échantillons [2]; l'épaisseur du dépôt est de 30 à 50 Å environ. La plupart des expériences ont été effectuées sous courant d'argon U purifié par passage sur du magnésium chauffé à 500°C ou sous courant d'hydrogène U purifié à l'aide d'une cellule au palladium. Dans ces conditions, l'oxydation et l'évaporation du dépôt radioactif sont négligeables. Quelques essais ont été effectués sous argon U non purifié et à l'air libre. La pénétration du fer 59 est suivie par dissolution électrolytique. L'activité est mesurée à l'aide d'une sonde à scintillation γ.

La solubilité du fer a été déterminée par extrapolation des courbes de pénétration, un étalonnage préalable permettant de relier l'activité du fer 59 à la quantité de fer dissous. Dans les conditions utilisées, les courbes de pénétration s'interprètent correctement à l'aide d'une loi en erfc [3]. Les courbes expérimentales suivent cette loi théorique dans tout le domaine de température étudié; ce qui permet une détermination précise du coefficient de diffusion entre 650 et 930°C.

Les résultats obtenus sous hydrogène ou argon purifiés sont identiques. Nous les discuterons d'abord :

1° La solubilité varie entre 10^{-6} (en poids) à 650°C et 40.10^{-6} à 920°C. Ces valeurs sont nettement plus élevées que celles signalées antérieurement [4]. La courbe qui représente la variation du logarithme de la solubilité en fonction de l'inverse de la température (*fig.* 1) n'est pas une droite. Cela montre qu'aux basses températures, on a sans doute un mécanisme de dissolution particulier qui accroît la solubilité.

2°. La courbe $\text{Log } D = f(1/T)$ (*fig.* 2) nous conduit à distinguer deux domaines de température. Aux températures supérieures à 800°C :

$$D\,(\text{cm}^2.\text{s}^{-1}) = 2{,}2 \exp - \frac{50\,000}{RT}.$$

Cette relation est en bon accord avec les résultats de Mullen [5]. Aux températures inférieures à 800°C, les coefficients de diffusion sont nettement plus élevés que ceux prévus par l'extrapolation de la courbe tracée à haute température. En admettant une erreur de $\pm$ 10 % sur D, les écarts sont significatifs dès 750°C; ils sont de 100 % à 680°C.

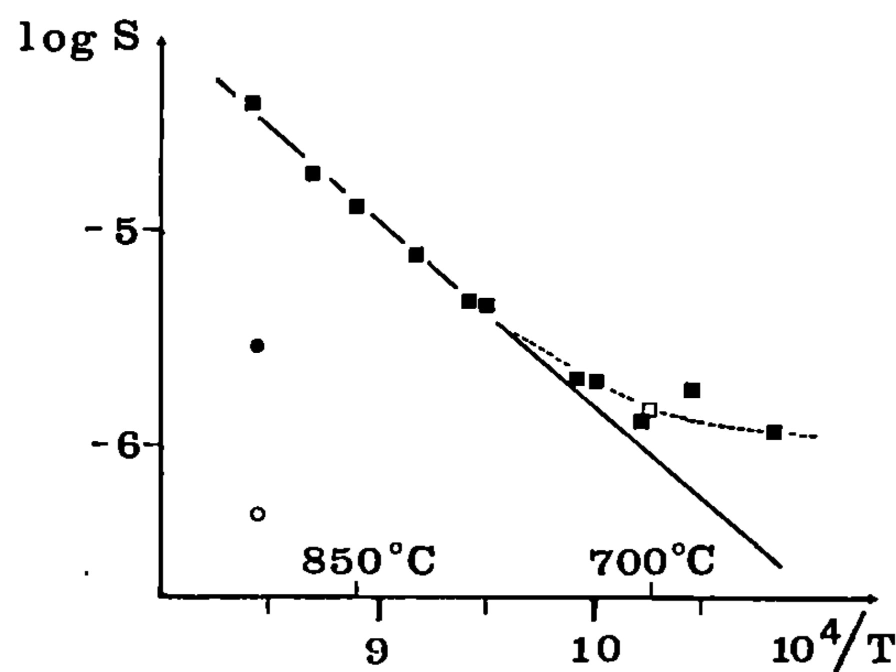


Fig. 1. — Solubilité du fer (g/g d'argent) sous différentes atmosphères :
■ Hydrogène purifié;
□ Argon purifié;
● Argon non purifié;
○ Oxygène.

Ces résultats, solubilité et diffusion, s'interprètent bien qualitativement en faisant intervenir les dislocations. Pour un soluté peu soluble comme le fer dans l'argent les interactions avec les dislocations sont fortes et à basse température, la solubilité se trouve augmentée par la forte concentration des atomes de fer au voisinage des dislocations. De même la diffusion est accélérée par suite d'une participation des dislocations qui constituent des chemins rapides de migration.

Une interprétation quantitative est plus difficile. Dans le cas de la solubilité, il faudrait admettre une très forte concentration du soluté dans une région relativement étendue au voisinage des dislocations. Pour la diffusion, on peut cependant faire un calcul à l'aide d'un schéma proposé par Hart pour l'autodiffusion et Mortlock pour l'hétérodiffusion. Il conduit à une énergie d'interaction dislocation-impureté de l'ordre de 5 000 cal/mole, valeur couramment admise pour ce type d'interaction.

Sous atmosphères non purifiées, nous avons obtenu une solubilité et des coefficients de diffusion beaucoup plus faibles. Ainsi, sous argon U

contenant environ 5.10^{-6} en volume d'oxygène, la solubilité du fer est ramenée à 3.10^{-6} environ à 910°C et le coefficient de diffusion est de l'ordre de 10^{-11} $cm^2.s^{-1}$. A l'air libre, à la même température, on obtient une solubilité de $0,5.10^{-6}$ et un coefficient de l'ordre de 10^{-12} $cm^2.s^{-1}$.

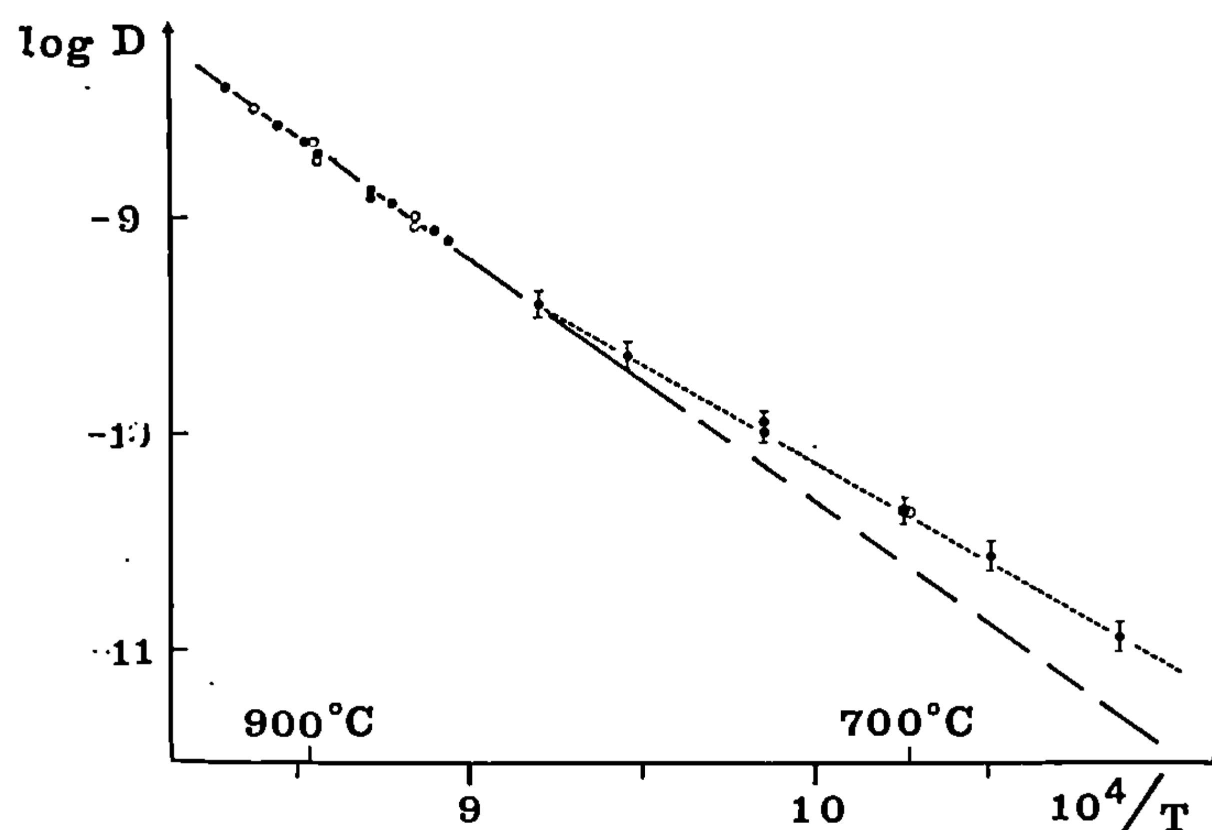


Fig. 2. — Variation du coefficient de diffusion avec la température :
● sous hydrogène purifié;
○ sous argon purifié.

Il faut cependant noter que dans les deux cas, les courbes de pénétration ne suivent plus la loi théorique.

L'influence de l'oxygène sur la solubilité s'explique aisément : le dépôt de fer est oxydé et le potentiel chimique de cet élément est abaissé d'où une solubilité plus faible. La diminution du coefficient de diffusion est plus difficile à expliquer; d'autres essais, en cours, doivent permettre de préciser ce point.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) F. Cabane-Brouty et B. Ruze, *Métaux, Corrosion, Industries*, 1964, p. 343.
(2) R. E. Peterson, *Anal. Chem.*, 24, 1952, p. 1850.
(3) J. Bernardini, A. Combe-Brun et J. Cabane *Scripta Metallurgica* (sous presse).
(4) G. Tammann et W. Oelsen, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 186, 1930, p. 277.
(5) J. G. Mullen, *Phys. Rev.*, 121, 1961, p. 1949.

(*Laboratoire de Métallurgie,*
Faculté des Sciences de Marseille,
Centre de Saint-Jérôme,
traverse de la Barasse,
13-*Marseille*, 13e, *Bouches-du-Rhône.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *L'influence d'un double revenu sur le crochet à la limite élastique des aciers trempés.* Note (*) de MM. **Vo Van Tan** et **Arthur Dubé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons montré dans une Note antérieure ([1]) que la forme des courbes de traction des aciers trempés et revenus varie de façon caractéristique avec la température de revenu. Cette première note précisait d'ailleurs surtout les variations typiques des longueurs de palier de Piobert-Lüders ε_L avec la température de revenu et la teneur en carbone des aciers. Nous avons aussi remarqué que les courbes de traction des mêmes aciers

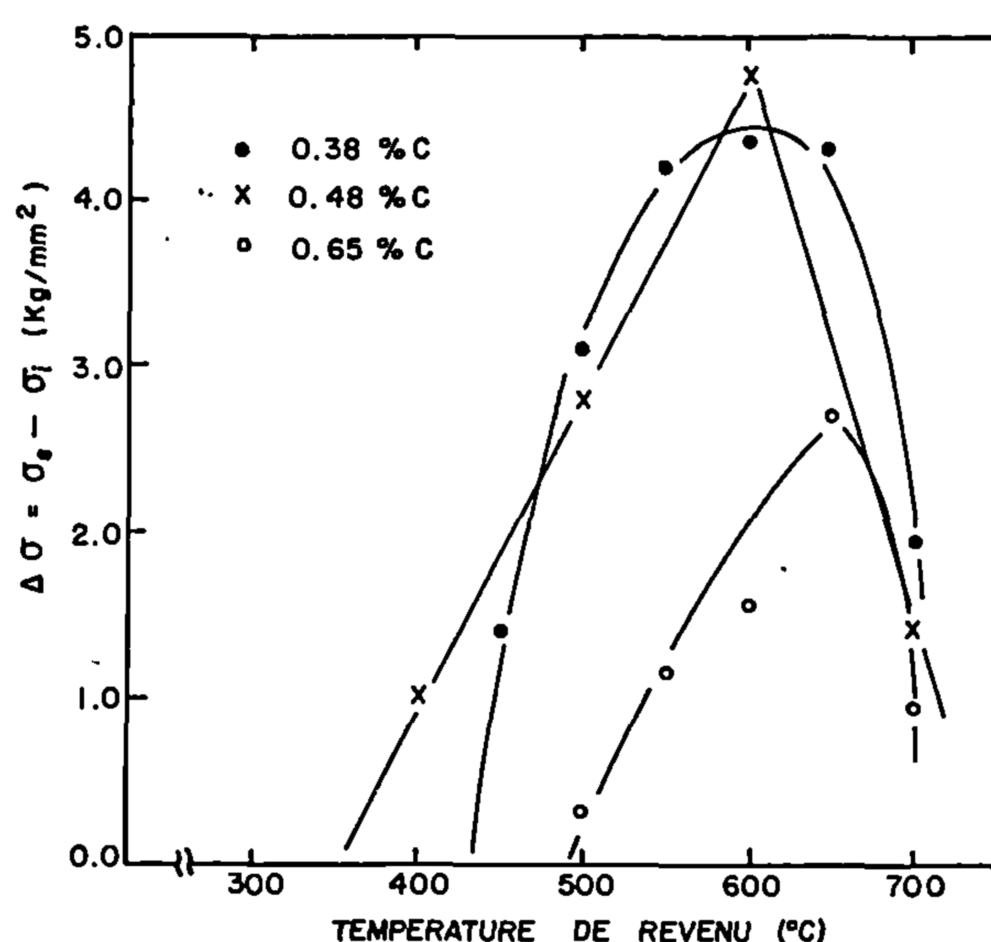


Fig. 1. — Évolution de la chute de contrainte en fonction de la température de revenu pour trois teneurs différentes en carbone.

présentaient dans certaines conditions qui semblent également bien définies des crochets (double limite élastique) dont l'importance varie de façon caractéristique avec la température de revenu. La figure 1 montre trois exemples des variations de chutes de contrainte $\Delta\sigma = \sigma_s - \sigma_i$ en fonction des températures de revenu. On observe dans les trois cas qui correspondent à des aciers hypoeutectoïdes de teneur en carbone variant entre 0,35 et 0,65 %, un maximum de $\Delta\sigma$ dans le voisinage de 550-650°C.

La théorie du décrochement à la limite élastique est bien connue ([2]). On admet, en effet, que la limite élastique supérieure σ_s est la contrainte

requise pour libérer les dislocations des atmosphères de Cottrell ou des carbures déjà précipitées sur ces dislocations alors que la limite élastique inférieure σ_i devient la contrainte suffisante pour déplacer ou multiplier les dislocations ainsi libérées.

En admettant que cette explication est satisfaisante, il faut conclure que l'ancrage des dislocations des aciers hypoeutectoïdes étudiés ici est

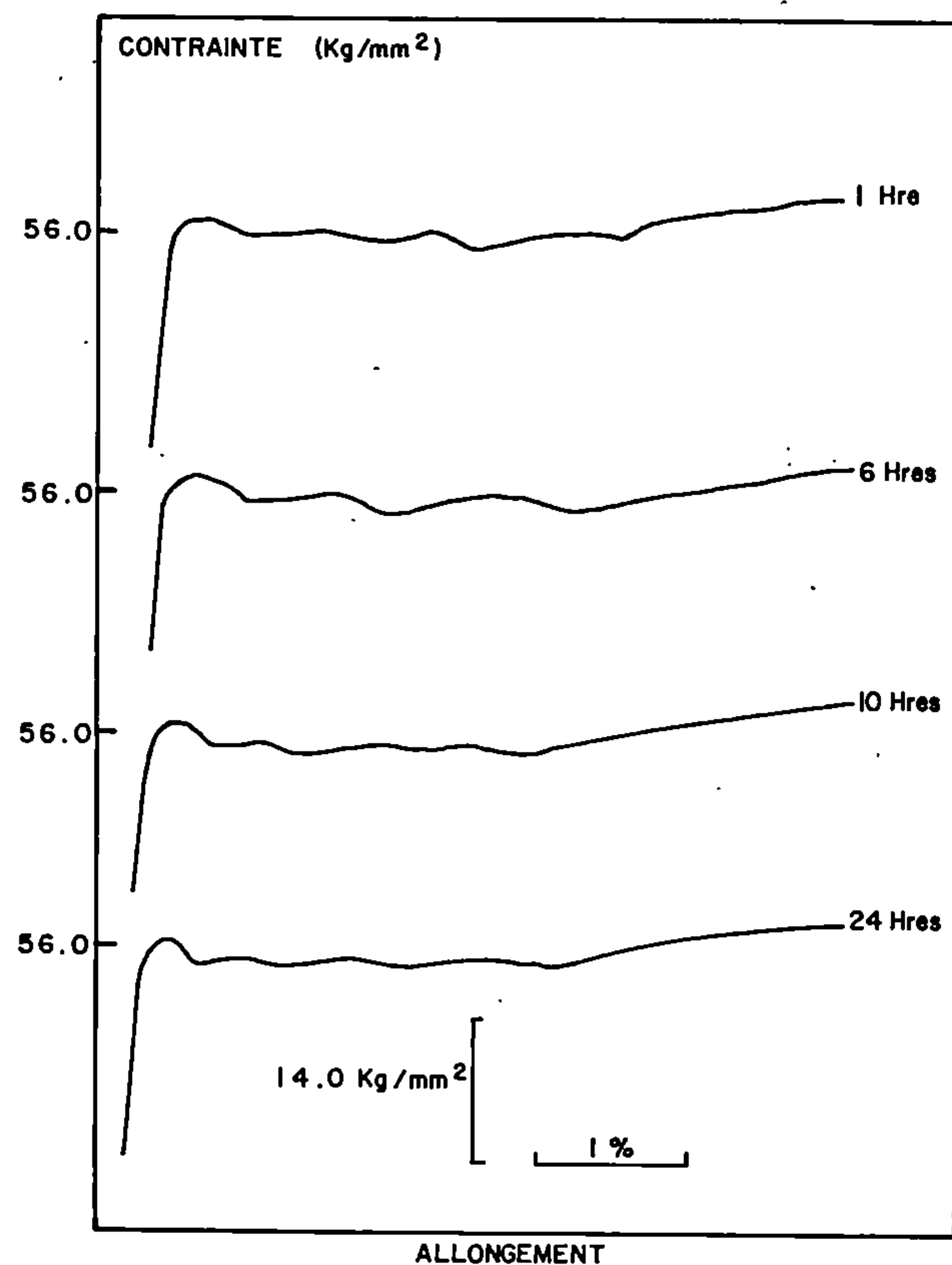


Fig. 2. — Influence de la durée du second revenu (à 200°C) sur la forme du début des courbes de traction de l'acier à 0,48 % C après trempe et revenu à 700°C pendant 1 h.

maximal lorsque le revenu est effectué à des températures voisines de 600°C. La diminution rapide de $\Delta\sigma$ au-delà de cette dernière température est donc attribuable à l'annihilation, ou du moins à la disparition graduelle des facteurs responsables de l'ancrage. On peut envisager ici, soit de l'évaporation des nuages de Cottrell, soit de la dissolution graduelle des carbures précipités le long des dislocations. En admettant un tel mécanisme, on peut prédire, du moins de façon qualitative, de quelle manière on peut faire réapparaître un décrochement après que l'acier a été trempé et revenu à une température de 700°C. En effet, on peut provoquer un nouvel ancrage des dislocations par reprécipitation des carbures

ou par reformation des atmosphères de Cottrell en faisant subir à l'acier un second revenu. Les résultats anticipés sont les suivants :

1° si la température du second revenu est relativement basse, il faudra un temps relativement long pour assurer un nouveau blocage efficace des dislocations;

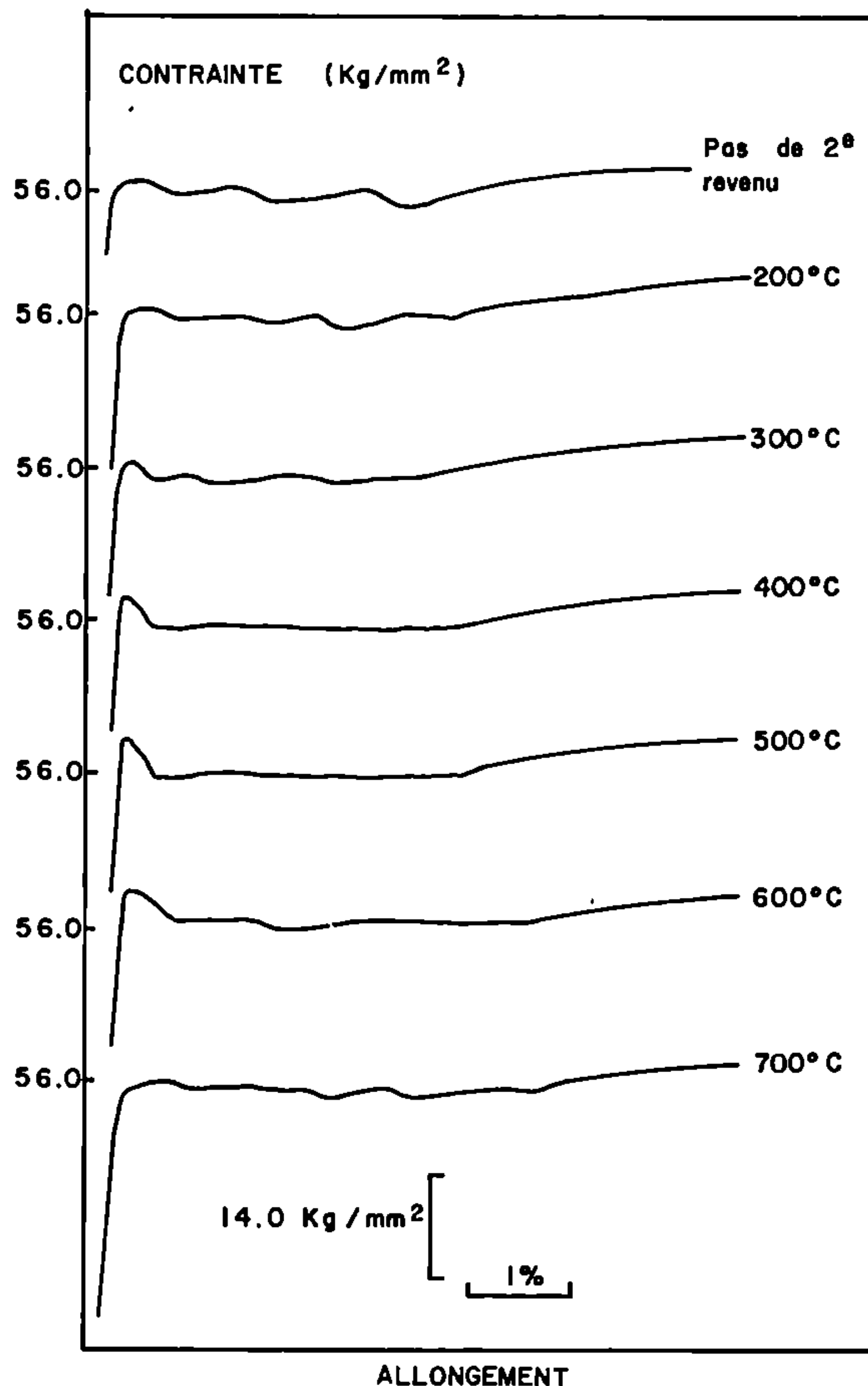


Fig. 3. — Influence de la température du second revenu sur la forme du début des courbes de traction de l'acier à 0,48 % C après trempe et revenu à 700°C pendant 1 h.

2° lorsque le revenu a été effectué à des températures de plus en plus élevées, l'ancrage nécessitera un temps de plus en plus court. Toutefois, lorsque la température du second revenu dépasse 650°C, l'efficacité de l'ancrage et donc de $\Delta\sigma$ devrait à nouveau diminuer.

Nous avons ainsi été amenés à étudier les courbes de traction d'un acier à 0,48 % de carbone qui avait d'abord été trempé puis revenu une première fois à 700°C pendant 1 h. Dans une première série d'expériences, nous avons fait subir à cet acier des seconds revenus à 200°C pendant

des durées qui variaient de 1 à 24 h. La figure 2 montre les résultats obtenus. On voit nettement sur ces courbes que l'importance du décrochement augmente avec la durée du deuxième revenu. Ce premier résultat est donc conforme aux prévisions faites à partir des théories classiques de limite élastique. Dans une seconde série d'expériences, nous avons soumis le même acier à des revenus isochrones de 1 h à des températures variant de 200 à 700°C. La figure 3 montre les courbes de traction observées et l'on voit bien qu'en augmentant la température du second revenu jusqu'à environ 550°C, le décrochement $\Delta\sigma$ augmente alors que la limite élastique inférieure reste sensiblement constante. D'autre part, on observe que ce décrochement diminue lorsque la température augmente au-delà de 550°C. En fait, la variation de $\Delta\sigma$ avec la température du second revenu est essentiellement la même que la variation déjà observée avec la température du premier revenu (*fig.* 1). Signalons enfin que nous avons observé le même type de variation lorsqu'on intercalle une déformation entre les deux revenus ([3]).

Le phénomène décrit en haut semble donc tout à fait général. L'accord entre les faits établis et les prévisions théoriques basées sur la théorie des dislocations est, de toute façon, encourageant.

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches de l'État Solide de l'Université Laval, Québec, Canada.

Le Conseil de Recherches pour la Défense du Canada a fourni une partie des fonds nécessaires à cette recherche et la compagnie Gillette-Canada a octroyé une bourse à l'un des auteurs (V. V. T.).

(*) Séance du 23 juin 1969.

([1]) V. V. Tan et A. Dubé, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1745.

([2]) A. H. Cottrell, *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*, Oxford at the Clarendon Press, London, 1953, p. 139.

([3]) V. V. Tan et A. Dubé (à paraître).

(*Université Laval, Faculté des Sciences, Département de Mines et Métallurgie, Québec 10, Canada.*)

CHIMIE PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Perméabilité de l'hydrogène cathodique à travers des membranes de fer de zone fondue et de fer industriel.* Note (*) de M. WLADISLAV RACZYNSKI et Mme SIMONE TALBOT-BESNARD, présentée par M. Georges Chaudron.

On a étudié dans différentes conditions la vitesse de perméation de l'hydrogène cathodique à travers des membranes de fer de zone fondue et de fer Armco. On a constaté une grande différence de comportement de ces métaux vis-à-vis de l'hydrogène. Cette différence s'explique par le fait que dans certaines conditions on ne crée pas de soufflures dans le fer de zone fondue même pour de fortes concentrations en hydrogène.

Beaucoup d'études ont déjà été faites sur l'influence de la densité du courant cathodique [(1) à (5)] et de l'épaisseur de la membrane [(2), (4), (5), (6)] sur la vitesse de perméation de l'hydrogène à travers des membranes d'acier ou de fers de différentes puretés. Souvent les résultats obtenus n'étaient pas concordants et les divergences sont restées inexpliquées (7).

Les travaux effectués au Laboratoire de Vitry ont mis en évidence les propriétés particulières du fer de haute pureté : Après chargement cathodique effectué dans une solution sulfurique exempte de poison, aucune soufflure ne se forme (8). Le but de ce travail était d'étudier l'influence de la densité de courant I et de l'épaisseur l de la membrane sur la vitesse de perméation P dans des conditions de forte concentration en hydrogène dans le métal.

Pour cela, nous avons effectué les chargements en présence d'arsenic. Nous savons qu'avec le fer Armco un tel chargement conduit à la présence d'arsenic dans le métal (9). Nous avons vérifié qu'avec le fer de zone fondue un chargement de 3 h en présence de 5 mg As_2O_3 par litre de solution normale d'acide sulfurique n'introduit pas d'arsenic dans le métal : Les dosages par radioactivation sont égaux à $0{,}03.10^{-6}$ As sur le métal de départ et sur le métal chargé. De plus, même dans ces conditions, aucune soufflure ne se forme.

L'appareil que nous avons utilisé est ainsi constitué : une face de la membrane est chargée cathodiquement, l'autre face fait partie d'une enceinte de volume connu sous pression initiale 10^{-5} mm de mercure.

La mesure de la pression en fonction du temps permet de calculer la quantité d'hydrogène qui traverse la membrane. On calcule la vitesse de perméation : c'est la quantité d'hydrogène qui traverse l'unité de surface de la membrane pendant l'unité de temps lorsque le flux stationnaire est atteint. Une expérience préliminaire a consisté à faire croître puis décroître la densité de courant entre 0,7 et 25 mA/cm² sur des membranes de fer de zone fondue de 0,43 mm d'épaisseur. On a constaté qu'il existe une relation linéaire entre la vitesse de perméation P et la racine carrée de la densité de courant $\sqrt{I}$ (*fig.* 1, courbe 1). Ceci montre que la concentration

en hydrogène sur la surface des échantillons dépend de la densité de courant cathodique et est déterminée par la vitesse de la réaction de recombinaison



(1) $$H_{ads} + H_{ads} \rightarrow H_2.$$

On constate que la courbe obtenue en faisant décroître la densité de courant (*fig.* 1, courbe 1′) se superpose à la courbe 1. Ceci montre que dans le métal aucune perturbation n'a été créée par la présence d'hydrogène. En effet, on n'observe aucune soufflure.

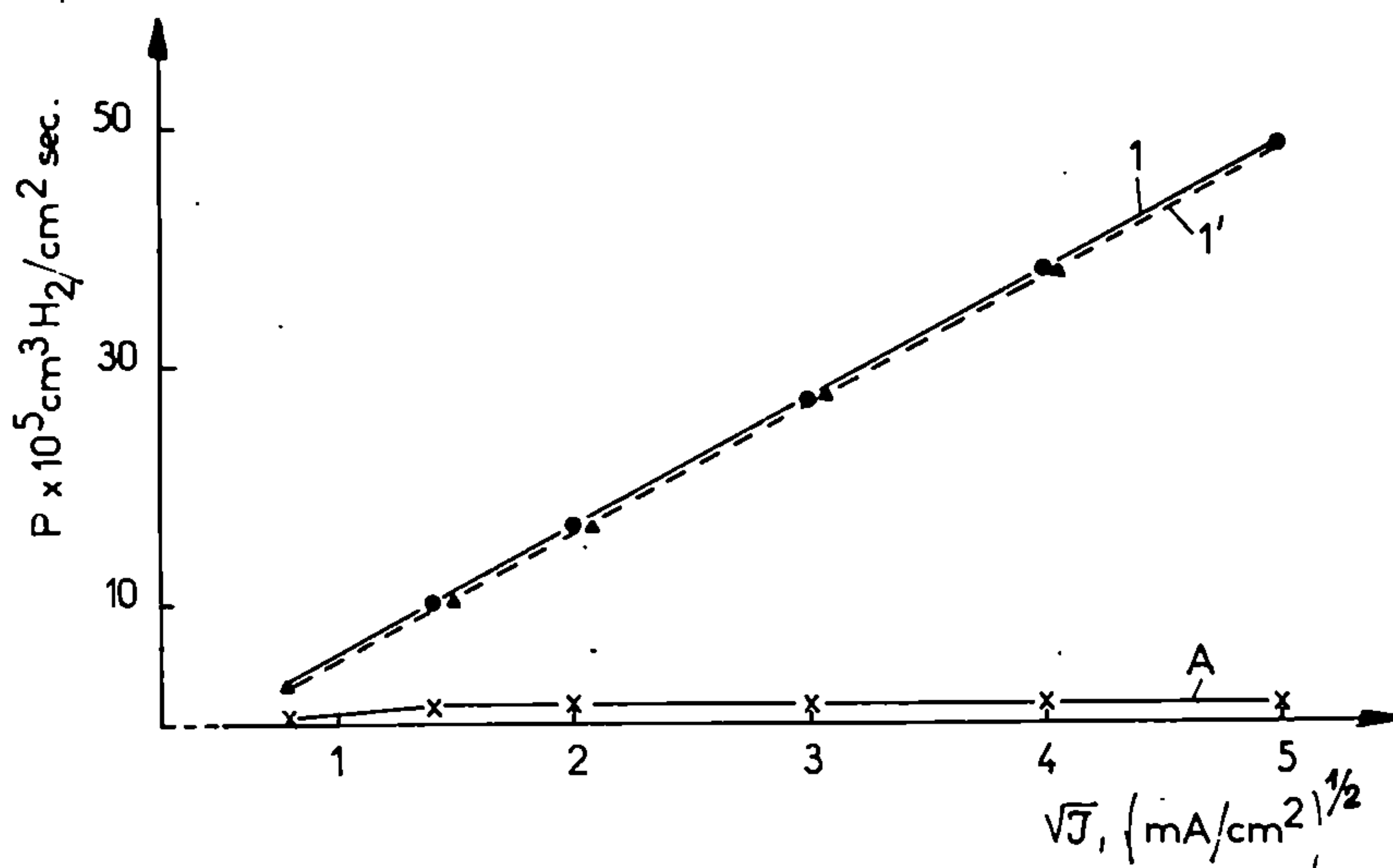


Fig. 1. — Variation de la vitesse de perméation P en fonction de la racine carrée de la densité de courant cathodique pour du fer de zone fondue (courbes 1 et 1′) et du fer Armco (courbe A).

Par contre, si l'expérience est effectuée avec du fer Armco, des soufflures se forment et l'on observe une vitesse de perméation plus faible que précédemment. L'augmentation de la densité de courant au-dessus de 2 mA/cm² n'entraîne pas d'augmentation de P (*fig.* 1, courbe A). Si l'on utilise les mêmes échantillons et qu'on fasse décroître la densité de courant, on ne retrouve pas la courbe A. On a formé des soufflures dont le nombre et les dimensions croissent lorsque la densité de courant augmente.

On a ensuite étudié la variation de P en fonction de $\sqrt{I}$ (I variant de 2 à 100 mA/cm²) pour des épaisseurs de membranes de fer de zone fondue variant de 0,26 à 2 mm (*fig.* 2).

On obtient un faisceau de droites. Quelques points se trouvent légèrement décalés par rapport à ces droites : ils correspondent à des épaisseurs de membranes inférieures à 1,35 mm et à des densités de courant élevées. On peut penser que ces écarts sont dus à une variation dans le mécanisme de la réaction qui détermine la concentration superficielle en

hydrogène. Pour les densités de courant élevées, la réaction de recombinaison (I) peut être accompagnée de la réaction de désorption électrochimique [10] :



(2) $$H_{ads} + e + H^{+} \rightarrow H_2.$$

Ces résultats sont obtenus alors qu'aucune soufflure ne se forme. La courbe A est relative à du fer Armco d'épaisseur 0,26 mm. L'apparition des soufflures entraîne une valeur faible pour P.

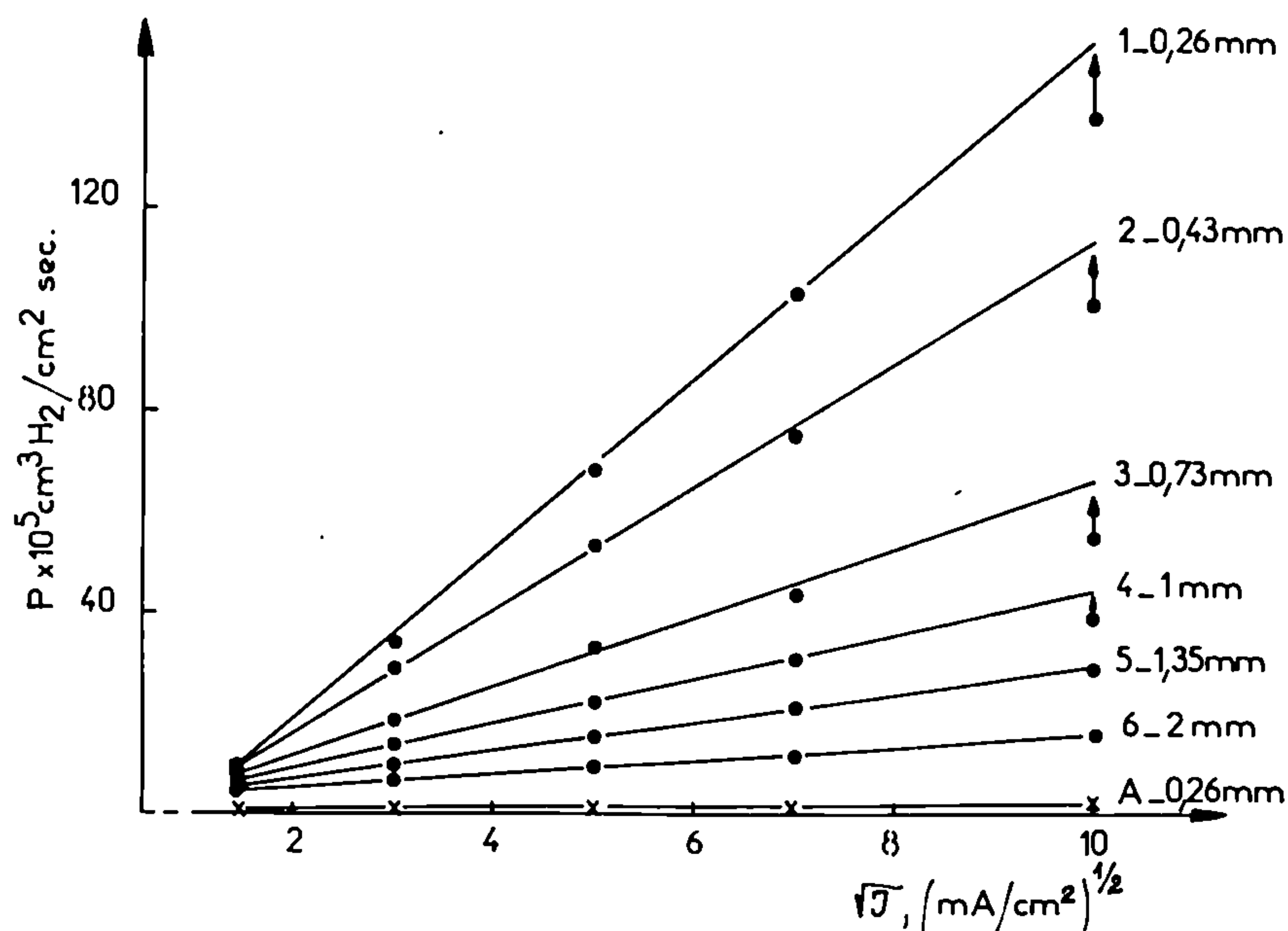


Fig. 2. — Variation de P en fonction de $\sqrt{I}$ pour des membranes de fer de zone fondue de différentes épaisseurs. La courbe A est relative à du fer Armco épaisseur 0,26 mm.

Selon la première loi de Fick, la vitesse de perméation à travers des membranes d'épaisseurs différentes suit la relation $P = Kl^{-1}$.

Les résultats expérimentaux (*fig.* 3) montrent que cette relation est vérifiée pour les épaisseurs supérieures à 0,43 mm, mais pour les épaisseurs plus faibles, on a $P = Kl^{m}$ où $-1 < m \leqq 0$. Il faut remarquer que lorsque la densité de courant augmente, m tend vers -1.

Les considérations théoriques (11) conduisent à penser que lorsque $-1 < m \leqq 0$, c'est le processus de surface qui, partiellement ou totalement, détermine la vitesse de perméation.

C'est donc le phénomène de surface, dans le cas des faibles épaisseurs qui, en partie, détermine la vitesse de perméation.

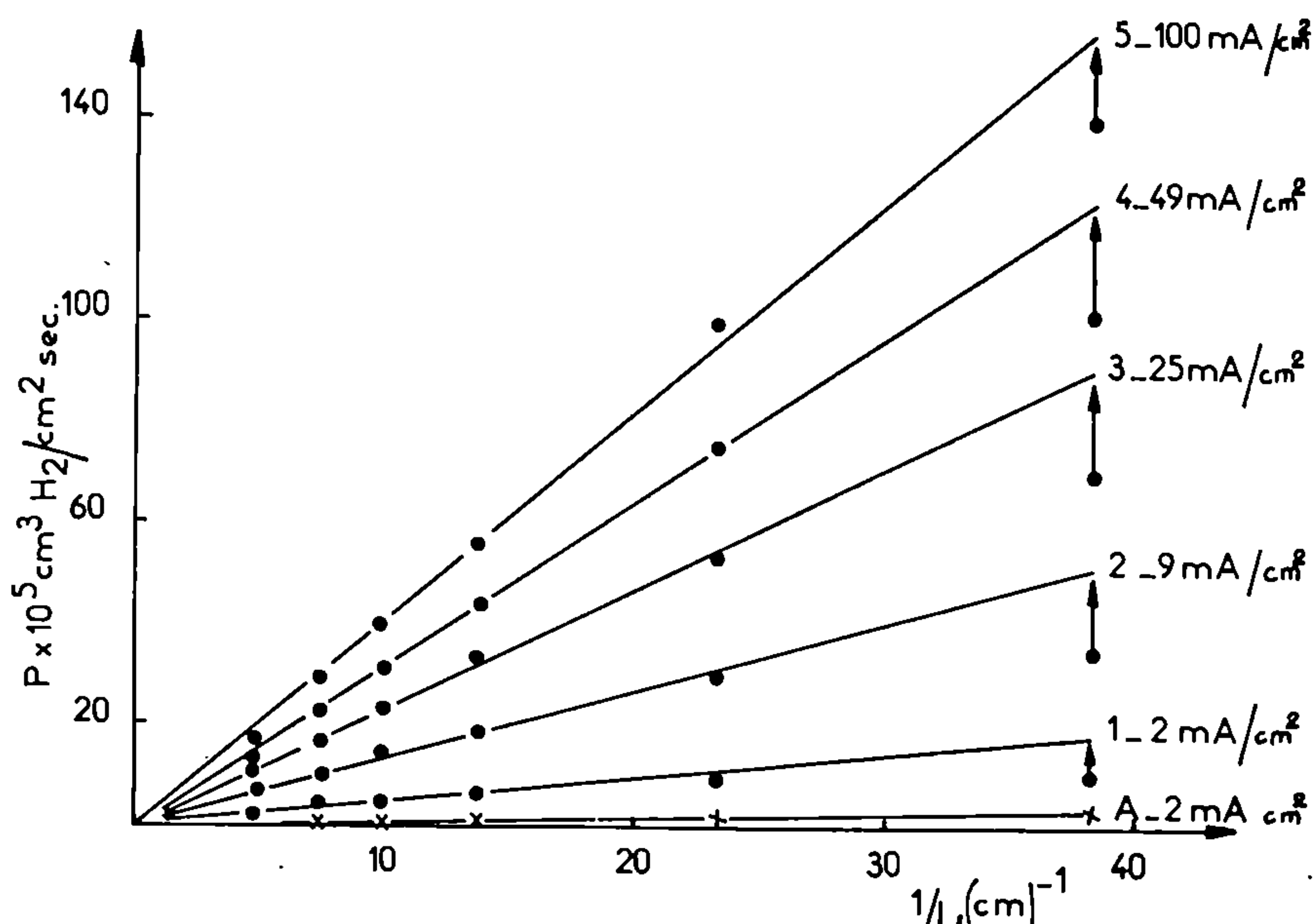


Fig. 3. — Variation de P en fonction de l'inverse de l'épaisseur des membranes de fer de zone fondue. La courbe A est relative à du fer Armco.

Ces résultats ont été obtenus grâce au fait qu'aucune soufflure ne s'est formée. En effet, lorsqu'il y a des soufflures, le coefficient *m* peut être même < — 1 [(4), (7)].

La présence des soufflures a également une influence sur la cinétique de désorption de l'hydrogène après coupure du courant de chargement.

Pour les échantillons de fer de zone fondue exempts de soufflures, la désorption a lieu pratiquement dans les premières minutes. Pour le fer Armco et le fer de zone fondue qui comportent des soufflures, le dégazage est plus long : il se poursuit plusieurs heures.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) M. Bodenstein, *Z. Electrochem.*, 28, 1922, p. 517.
(2) H. R. Heath, *Br. J. App. Phys.*, 3, 1952, p. 13.
(3) L. J. Frejman et W. A. Titov, *Zur. Fiz. Chim.*, 30, 1956, p. 885.
(4) W. Raczynski, *Arch. Hutnictva*, 3, 1958, p. 59.
(5) J. O'M. Bockris, J. Mc Breen et L. Nanis, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 1025.
(6) C. Edvards, *J. Iron Steel Inst.*, 110, 1924, p. 9.
(7) M. Smialovski, *Hydrogen in Steel*, Pergamon Press, 1962.
(8) M. Dadian, S. Talbot-Besnard, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 375.
(9) S. Besnard, *Thèse*, Paris, 1961; *Annales de Chimie*, 6, 1961, p. 245.
(10) A. N. Frumkin, *Zur. Fiz. Chim.*, 207, 1957, p. 321.
(11) R. Ash et R. M. Barrer, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 1197.

(Centre d'Études de Chimie Métallurgique, 15, rue Georges Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne).

CHIMIE THÉORIQUE. — *Étude quantique du noyau pyronique. Structures électroniques π des pyrones 2 et 4.* Note (*) de MM. **Valentin Hérault** et **José Gayoso**, présentée par M. Henri Normant.

Mis en évidence dès 1805 par Sertuerner ([1]), le noyau pyronique, qui depuis, a fait l'objet de multiples recherches expérimentales, n'a à ce jour, suscité qu'un nombre restreint de travaux théoriques [([2]), ([3])]. Il nous a donc semblé intéressant d'étudier en parallèle les structures électroniques π des pyrones 2 et 4 (α et γ-pyrones).

1. Diagrammes de structure π. — Nous avons, dans un premier temps, appliqué la méthode de Wheland-Pauling (W. P.) ([4a]) avec les paramètres recommandés par Streitwieser ([4b]). L'oxygène du cycle a été distingué de celui du groupement carbonyle mais nous n'avons pas introduit d'effet inductif auxiliaire. Les calculs ont ensuite été repris au moyen d'une technique itérative de type ωβ, dans laquelle la valeur du paramètre ω dépend de la nature de l'atome auquel il correspond ([5]), et qui a déjà permis à l'un d'entre nous ([6]) d'obtenir, avec les paramètres de Streitwieser et pour divers composés hétéroatomiques, des distributions de charges se rapprochant de celles de la méthode de Pople. Les indices de valence libre, concernant les atomes d'oxygène (*fig.* 1), ont été déterminés selon les indications de Pullman et Pullman ([7a]). Quant aux longueurs de liaison (*fig.* 2), elles ont été calculées à l'aide de la relation de Julg ([8]). L'examen de l'ensemble des résultats représentés sur les figures 1 et 2 permet de dégager trois types de conclusions :

a. Les deux méthodes utilisées donnent des distributions de charges qualitativement semblables, dans lesquelles les deux oxygènes conservent des polarités différentes; la charge négative restant située sur l'atome extracyclique.

b. La technique ωβ conduit, par rapport à la méthode W. P. et pour les deux pyrones, à une forte réduction des accumulations de charges.

c. La technique ωβ accroît de façon sensible l'ordre des liaisons supposées doubles dans les formules développées classiques. Cet effet, particulièrement net dans le cas du groupement carbonyle, tend à rapprocher les systèmes π des α et γ-pyrones de ceux correspondant aux polyènes linéaires.

2. Examen de quelques caractéristiques de structure. — A. *Groupement carbonyle.* — La méthode W. P. indique, pour les carbonyles pyroniques, des longueurs de 1,27 Å et une forte conjugaison avec les doubles liaisons du cycle. Ces résultats, qui pourraient expliquer le caractère non cétonique de ces carbonyles ([9]), se trouvent en désaccord avec la

faible exaltation de réfraction moléculaire obtenue pour la γ pyrone ([10]), et avec les données de l'infrarouge ([11]) qui indiquent pour les carbonyles des α et γ-pyrones des absorptions pratiquement normales, respectivemcnt situées vers 1720 et 1660 cm^{-1}. En réduisant la longueur des

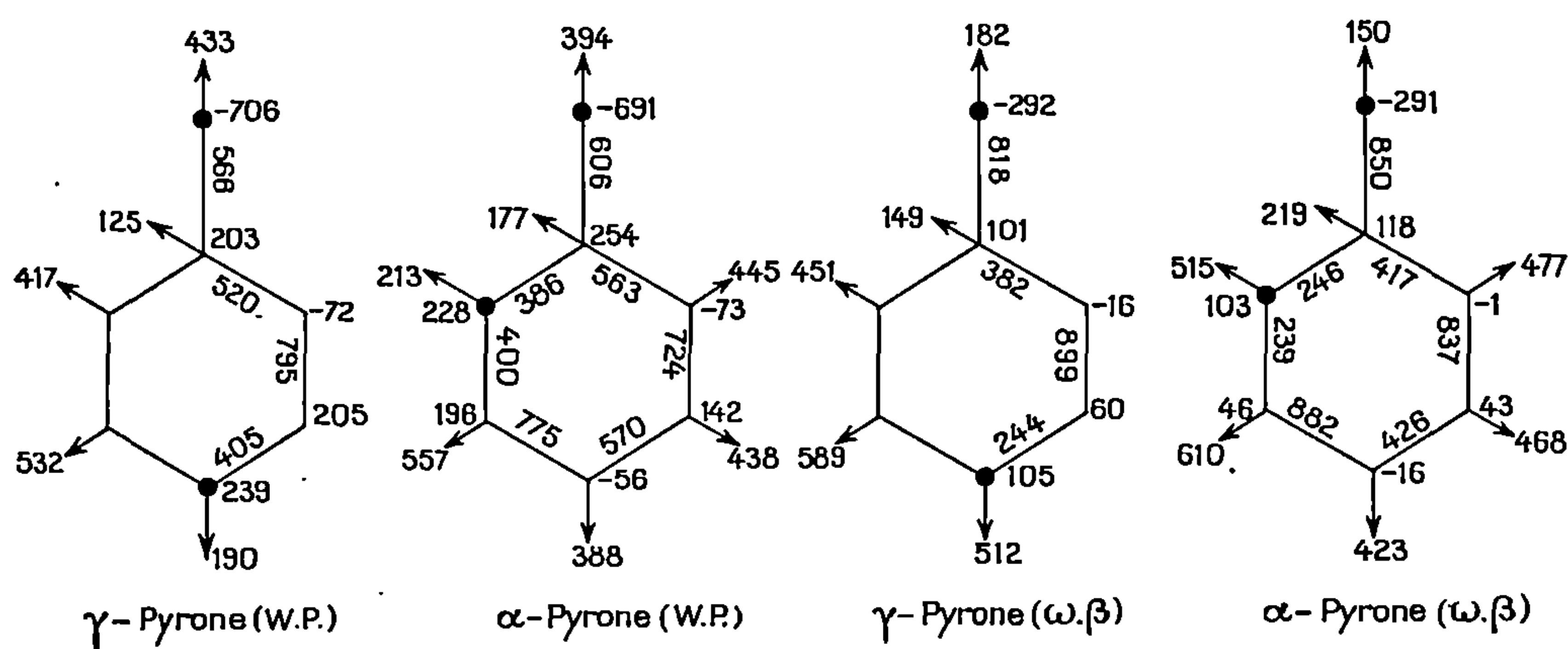


Fig. 1. — Diagrammes moléculaires.
Tous les résultats sont donnés en millièmes.
Le signe ● indique la position des atomes d'oxygène.

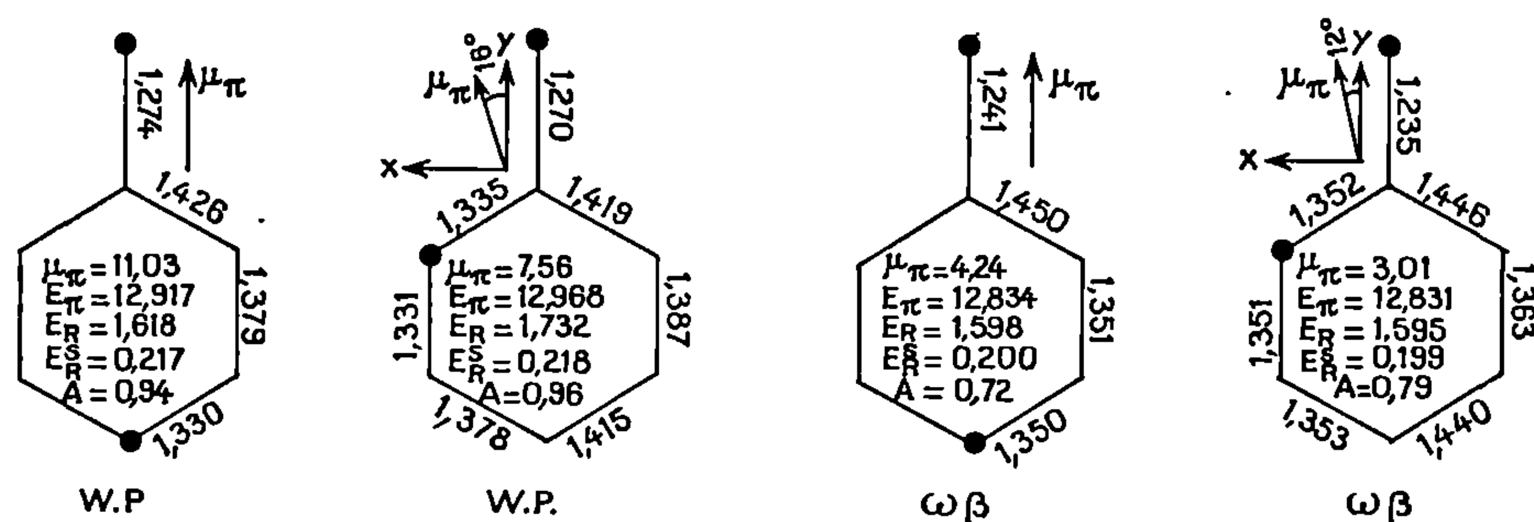


Fig. 2. — Longueurs de liaisons et diverses caractéristiques de structure. μ_π : Moments dipolaires (en debyes); E_π, énergie π totale (en unités β_0); E_R : énergie de résonance (en unités β_0); E_R^S : énergie spécifique de résonance (en unités β_0); A : indice de Julg et François (nombre sans dimension).

carbonyles (*fig.* 2), celui de la γ-pyrone restant légèrement plus long, tout en indiquant une délocalisation faible mais non négligeable, la technique ωβ conduit à un meilleur accord avec l'ensemble des données expérimentales.

B. *Moments dipolaires.* — Si l'on suppose les électrons π localisés sur leurs orbitales atomiques et tous les groupements C—O équivalents, la simple considération des moments de liaison ([12]) conduit pour les γ et α-pyrones à des moments π, respectivement négligeables et de l'ordre

de 1 D. Bien que très grossière, cette évaluation permet de supposer une contribution peu importante du squelette σ au moment dipolaire total. Comme l'indique la figure 2, la technique $\omega\beta$ réduit fortement les moments dipolaires de la méthode W. P. et conduit, pour la γ-pyrone à un moment dipolaire (4,2 D) voisin du moment expérimental (3,7 D) ([13]). Dans l'hypothèse d'une faible contribution σ au moment total, la technique $\omega\beta$ apporterait, par rapport au procédé W. P., une nette amélioration de la description quantique.

C. *Énergies de résonance.* — L'énergie de résonance du noyau pyronique a été évaluée à — 2,9 β_0 ([3]), en assimilant le carbonyle à une liaison éthylénique. Par rapport au benzène, ce résultat correspond à une énergie de 52 kcal/mole. Cependant, si l'énergie du carbonyle est déterminée explicitement en attribuant à l'oxygène les paramètres utilisés pour la molécule complète ([7b]), la méthode W. P. comme la technique $\omega\beta$ conduisent à une énergie de résonance voisine de 30 kcal/mole, en bon accord avec l'évaluation expérimentale ([14]). Par ailleurs, la technique $\omega\beta$ inverse en faveur de la γ-pyrone, l'ordre des stabilités obtenu par la méthode W. P. pour les deux noyaux pyroniques, résultat qui semble confirmé par l'expérience, et que Boyd ([15]) a déjà signalé à propos des α et γ-méthylènepyranes.

D. *Aromaticité.* — Julg et François ([16]) ont récemment proposé un indice d'aromaticité basé sur l'écart quadratique moyen des longueurs des liaisons périphériques d'une molécule. Il est également possible d'évaluer l'aromaticité d'un composé à l'aide de son énergie spécifique de résonance ([4c]). La méthode W. P. donne pour les deux pyrones une aromaticité voisine de celle du furanne et du pyrrole ([6]); l'α-pyrone apparaissant, selon les deux indices, comme la plus aromatique. La technique $\omega\beta$ réduit sensiblement le caractère aromatique des noyaux pyroniques (*fig.* 2), l'α-pyrone restant la plus aromatique selon l'indice de Julg et François. Expérimentalement, seule la γ-pyrone possède un caractère nettement aromatique, qui sur la base des mesures de susceptibilité magnétique ([14]), devrait se situer en dessous de celui du furanne. Si la technique $\omega\beta$ semble évaluer correctement l'aromaticité de la γ-pyrone, l'ensemble de nos calculs reste impuissants à rendre compte des différences marquées existant entre les deux composés étudiés.

E. *Réactivité.* — Les densités électroniques calculées par les méthodes W. P. et $\omega\beta$ sont en bon accord avec les déplacements chimiques de R. M. N. [([14]), ([17])] ainsi qu'avec les réactions de substitution connues pour les deux pyrones.

3. Conclusions. — L'étude des distributions de charges, des moments dipolaires, des longueurs de liaison et des énergies de résonance, semble indiquer que la technique $\omega\beta$ donne, des noyaux pyroniques, une meilleure description quantique que la simple méthode de Wheland-Pauling. Il n'a

cependant pas été possible de rendre compte des différences d'aromaticité existant entre les deux pyrones. Plutôt que de mettre en cause la validité des méthodes utilisées (W. P. ou ωβ) nous inclinons à croire à une insuffisance des seules énergies de résonance et longueurs de liaison, comme critère du phénomène d'aromaticité concernant des molécules hétéroatomiques voisines. Une étude plus détaillée de la réactivité des deux noyaux pyroniques [18], plus particulièrement axée vers l'activité diénophile, devrait nous permettre de cerner l'origine des différences observées dans le comportement des deux pyrones.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) SERTUERNER, cité par R. PAUL, GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, XVIII, Masson, Paris, 1945, p. 319.

(2) R. D. BROWN, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2670.

(3) R. ZAHRADNIK, C. PARKANYI et J. KOUTECKY, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 27, 1962, p. 1242.

(4) A. STREITWIESER, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, Wiley, New-York, 1961; (*a*) p. 118; (*b*) p. 135; (*c*) p. 289.

(5) N. C. BAIRD et M. A. WHITEHEAD, *Can. j. Chem.*, 44, 1966, p. 1933.

(6) J. GAYOSO, Résultats non publiés.

(7) B. PULLMAN et A. PULLMAN, *Quantum Biochemistry*, Wiley-Interscience, New-York, 1963; (*a*) p. 117; (*b*) p. 115.

(8) A. JULG, *Chimie quantique*, Dunod, Paris, 1967, p. 118.

(9) N. CAMPBELL, dans *Chemistry of carbon Compounds*, IV B, Heterocyclic. Compounds, édité par B. H. Rodd. Elsevier, Amsterdam, 1959, p. 823.

(10) R. PAUL, GRIGNARD, *Traité de Chimie organique*, XVII, Masson, Paris, 1945, p. 343.

(11) K. NAKANISHI, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Nankodo, Tokyo, 1962, p. 204.

(12) R. DAUDEL, R. LEFEBVRE et C. MOSER, *Quantum Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, 1959, p. 211.

(13) M. ROLLA, M. SANESI et G. TRAVERSO, *Ann. Chim.* (Rome), 42, 1952, p. 673.

(14) H. C. SMITHERMAN et L. N. FERGUSON, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 923.

(15) G. V. BOYD, *Rev. Roumaine chim.*, 12, 1967, p. 1133.

(16) A. JULG et P. FRANÇOIS, *Theoret. Chim. Acta* (Berl.), 7, 1967, p. 249.

(17) D. W. MATHIESON, *Nuclear Magnetic Resonance for organic chemists*, Academic Press, London, 1967, p. 229.

(18) J. GAYOSO et V. HERAULT (à paraître).

(Faculté des Sciences,
Département de Chimie,
2, rue Didouche-Mourad,
Alger-Algérie.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Mise en œuvre d'une méthode thermogravimétrique automatique pour le tracé des isostères d'adsorption.* Note (*) de MM. **André Cointot, Jean Cruchaudet** et Mme **Marie-Hélène Simonot-Grange**, transmise par M. Georges Champetier.

Une méthode expérimentale automatique de tracé d'isostères est décrite. A partir des isostères d'adsorption de l'eau par la zéolithe 4 A, la courbe caractéristique $\Delta G = f(nv)$ a été déterminée.

Principe. — Lors de l'adsorption d'un gaz par un solide, la variance du système constitué par le gaz et la phase solide-gaz adsorbé est égale à 2; la quantité adsorbée est une fonction de la pression et de la température.

Considérons le système en équilibre, la quantité adsorbée étant égale à m_0 à la température T_0 sous une pression P_0 (*fig.* 1 *a*, point A). Si à partir de ce point d'équilibre, l'échantillon est soumis à une montée lente de température, le système évolue dans le sens de la désorption (AB), la pression étant maintenue constante. En B, on introduit dans l'enceinte réactionnelle une certaine quantité de gaz de sorte que la pression P_1 soit supérieure à la pression d'équilibre P_e correspondant à la température T_e, le système évolue dans le sens de l'adsorption (BC). La température continuant à croître, le système évolue de C vers D. Envisageons maintenant la variation de masse de l'échantillon au cours du passage ABCD.

En raison de la divariance du système, il existe une infinité d'isostères correspondant à des masses adsorbées variant de m_0 à $m_0 - \Delta m$ le long du trajet AB; de même, le segment CD coupe les isostères comprises entre $m_0 + \Delta m$ et $m_0 - \Delta m$. Le volume de l'enceinte réactionnelle étant important, et la masse de l'échantillon faible, on peut considérer que l'évolution du système, lors des trajets AB et CD se fait à pression constante. Suivant le rapport entre la vitesse d'adsorption v et la vitesse de variation de la température v_T en fonction du temps, deux cas peuvent être envisagés. Notons dès à présent que la vitesse d'adsorption doit toujours être supérieure à la vitesse v_T.

1. Si v est très supérieure à v_T, chaque point des segments isobares AB et CD est un point d'équilibre du système. Ceci peut être facilement vérifié : en effet, tout arrêt brutal de la variation de température entraîne l'arrêt immédiat de la variation de masse de l'échantillon en fonction du temps. La courbe représentant l'évolution de la masse en fonction du temps, a une allure en « dent de scie » (*fig.* 1 *b*). Au trajet ABCD correspond le trajet $A_1B_1C_1D_1$. A_1B_1 correspond à une perte de masse de m_0 à $m_0 - \Delta m$, B_1C_1 représente la reprise de masse due à l'introduction d'une certaine quantité de gaz et C_1D_1 représente une diminution de masse de $m_0 + \Delta m$ à $m_0 - \Delta m$. Les coordonnées du point d'équilibre correspondant à l'iso-

stère m_0 sont facilement déterminées, ce sont celles du point du segment CD pour lequel la masse adsorbée est m_0.

2. Si v n'est pas très supérieure à v_T, tous les points des segments AB et CD ne sont pas des points d'équilibres isobares. Un arrêt de la variation de température n'entraîne pas un arrêt immédiat de la variation de masse en fonction du temps. Sur la figure 1 *c*, est représentée la variation de masse en fonction du temps. Seul le point C_2 est un point d'équilibre correspondant à l'isostère $m_0 + \varepsilon$. Si la variation de pression $P_1 - P_0$ est suffisamment faible, ε est petit devant m_0, on peut encore considérer que les points

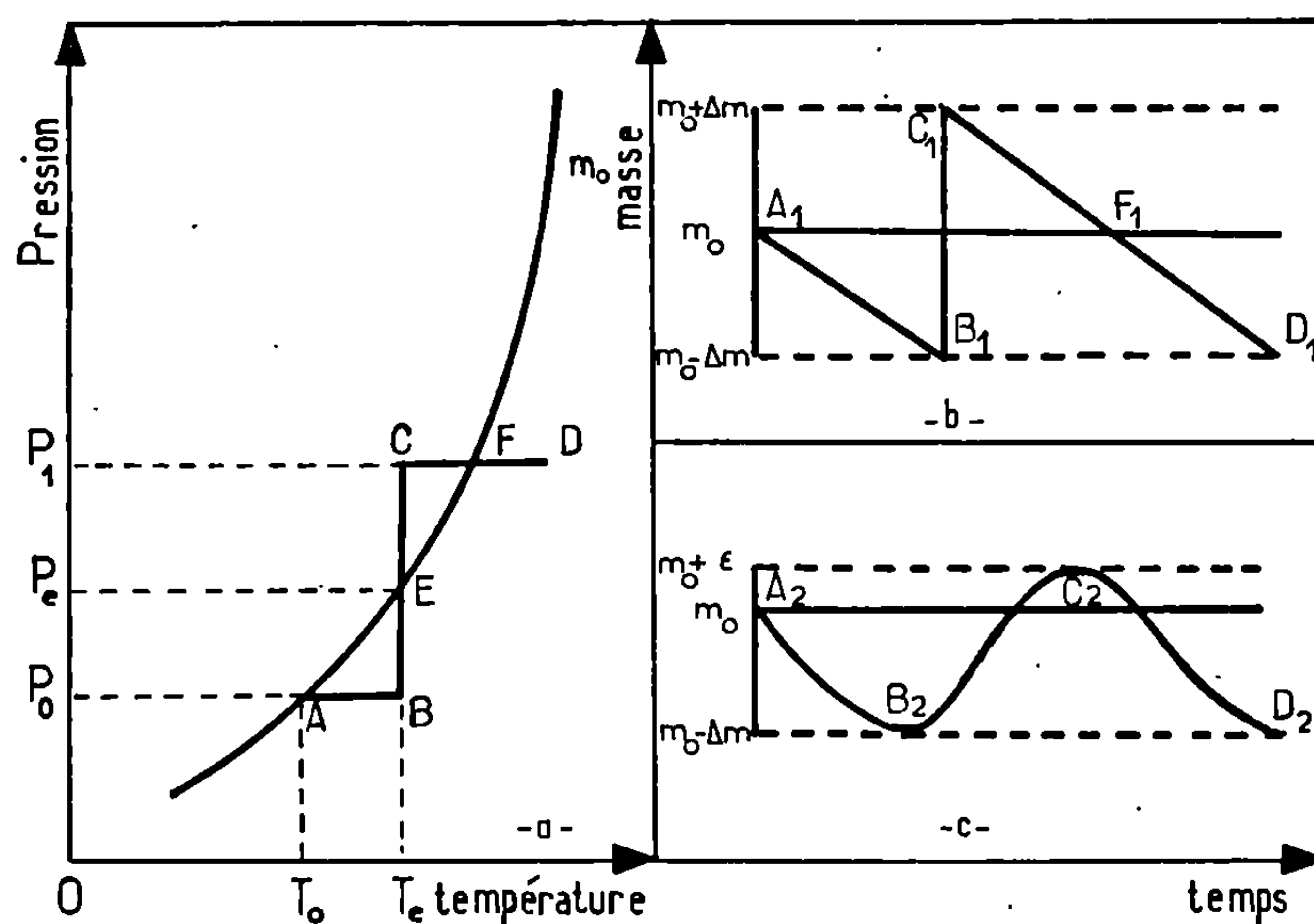


Fig. 1.

d'équilibre que l'on détermine sont ceux correspondant à l'isostère m_0. Ceci peut être réalisé en opérant en deux temps :

— une première expérience permet de situer approximativement l'isostère m_0, et à partir de ce résultat, il est possible de reprendre l'expérience en effectuant de très petites variations de pression de part et d'autre de l'isostère m_0.

Notons que le processus décrit en montée de température est réalisé de la même manière en descente de température, au lieu d'opérer par augmentation de pression successive, on opère par diminution de pression. Le même principe de détermination des isostères d'adsorption ou des points d'équilibre d'un système divariant constitué par une phase gazeuse et deux phases condensées, a déjà été décrit [(1), (2)], en suivant la variation de pression dans l'enceinte réactionnelle au lieu de la masse.

Réalisation de principe. — La thermobalance enregistreuse utilisée est du type Mac Bain adaptée à l'étude des hydrates. Le « point froid » qui fixe la tension de vapeur d'eau est en communication avec l'enceinte

réactionnelle par une électrovanne 1 dont l'ouverture est commandée par un système asservi à la masse de l'échantillon. En effet, lorsque la masse de l'échantillon a varié d'une quantité $-\Delta m$ (point B ou D, *fig.* 1 *a*) le minirupteur 6 (D, descente de température; M, montée de température) actionné par la cellule photoélectrique de l'enregistreur ferme le circuit électrique (*fig.* 2). Un courant redressé alimente alors l'électrovanne qui est ainsi ouverte; la durée d'ouverture commandée par le relais temporisé varie de 2 à 8 s selon l'ordre de grandeur des pressions à introduire. Les oscillations du ressort dues à l'introduction de vapeur d'eau à l'intérieur de l'enceinte réactionnelle sont transmises à la cellule photoélectrique.

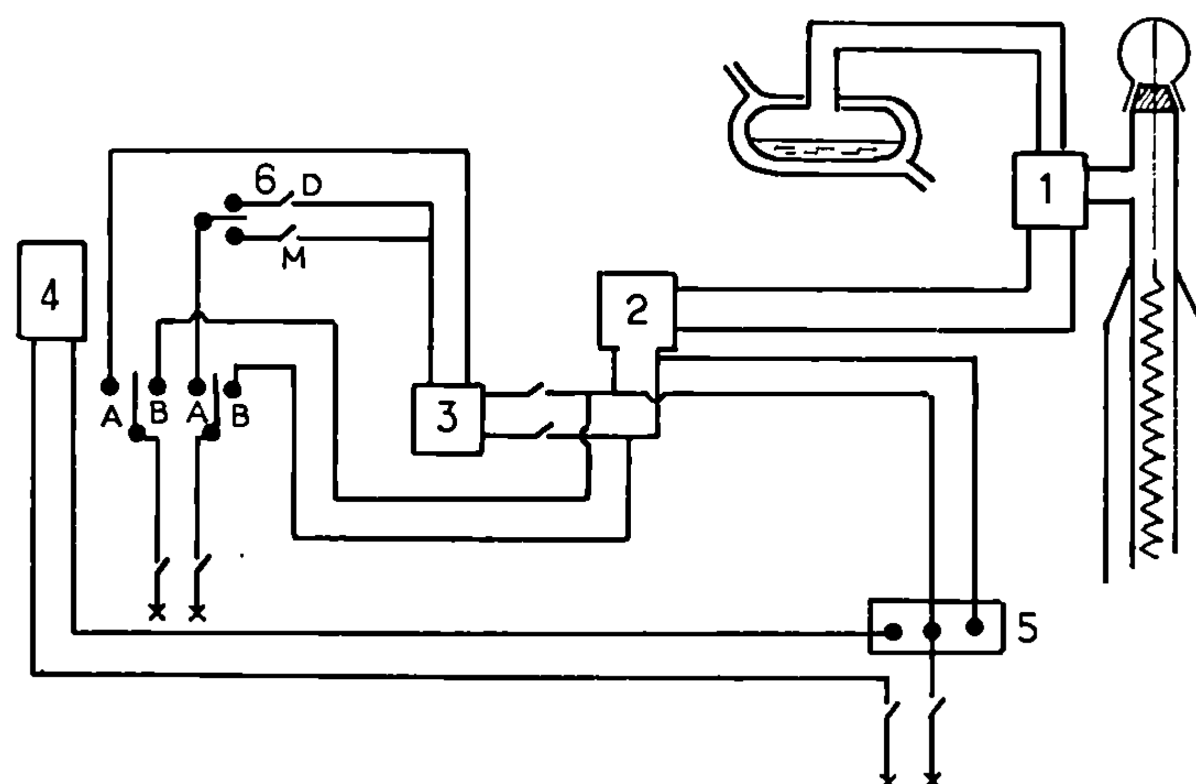


Fig. 2.

Afin d'empêcher l'ouverture et la fermeture du minirupteur dues à ces oscillations, un système de verrouillage 4 a été installé; la durée de son fonctionnement est réglé par une minuterie 5 à environ 40 s (*fig.* 2). Ce système est constitué par un noyau de fer doux solidaire du minirupteur et placé à l'intérieur d'un solénoïde. La variation de pression de vapeur d'eau est assurée en faisant varier la température de l'eau de régulation du « point froid »; la vitesse de montée ou de descente est d'environ 10°C/h. Le chauffage de l'échantillon est assuré pour des températures comprises entre 90 et 350°C par un four à résistance chauffante et entre 15 et 90°C par un bain thermostatique à circulation d'eau. Les variations linéaires de température sont réalisées au moyen d'un régulateur de puissance à programme. La vitesse de montée de température est choisie en fonction de la cinétique d'adsorption et de désorption : plus la réaction est lente, plus la vitesse de montée de température devra être lente; pour l'exemple indiqué, les vitesses s'étalent de 5 à 15°C/h. L'enregistrement en fonction du temps, des variations de pression et de température est obtenu à l'aide d'un suiveur de niveau pour la pression, d'un thermocouple pour les températures et d'un potentiomètre enregistreur. Les erreurs sont de l'ordre

de 1/10 torr pour les pressions, de 1/2°C pour les températures, 1/10 mole d'eau adsorbée par mole de zéolithe anhydre.

APPLICATION A LA DÉTERMINATION DES ISOSTÈRES D'ADSORPTION DE L'EAU PAR LA ZÉOLITHE 4 A. — Nous avons utilisé cette méthode pour le tracé des isostères d'adsorption d'eau par la zéolithe 4 A, dans l'intervalle de température s'étendant de 25 à 250°C; elles correspondent au fort « coefficient de remplissage ». Lors de l'adsorption d'un gaz par une substance microporeuse, la variation d'énergie libre ΔG qui accompagne la transformation réversible isotherme qui fait passer une mole d'adsorbat de la phase liquide à la phase adsorbée ([3]) est indépendante de la température pour une même quantité adsorbée

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_{n\nu} = 0,$$

n étant le nombre de moles adsorbées et ν le volume molaire de l'adsorbat liquide. La courbe représentant la fonction $\Delta G = f(n\nu)$ appelée courbe caractéristique est unique quelle que soit la température.

Connaissant la quantité adsorbée n, la pression d'équilibre P à la température T, la courbe caractéristique représentant la fonction $T \log P_0/P = f(n\nu)$ est déterminée. A chaque isostère correspond un segment de la courbe caractéristique. La courbe caractéristique obtenue à partir des isostères coïncide parfaitement avec celle obtenue à partir des isothermes ([4]). De plus, la condition d'invariance de l'énergie libre ΔG en fonction de la température est vérifiée à partir d'une seule isostère.

(*) Séance du 21 juillet 1969.

(1) A. COINTOT et P. BARRET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3419.

(2) P. BARRET, A. COINTOT et J. P. BUDELOT, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 4753.

(3) B. P. BERING, MM. DUBININ et V. V. SERPINSKI, *Journal of Colloïd and Interface Science*, 21, 1966, p. 378.

(4) A. COINTOT, J. CRUCHAUDET et Mme M. H. SIMONOT-GRANGE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1220.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Détermination spectrophotométrique de la constante d'acidité de la N-méthylpyrrolidone.* Note (*) de Mme **Mylène Bréant** et Mlle **Monique Dupin**, transmise par M. Georges Champetier.

Nous avons déterminé la constante d'acidité de la N-méthylpyrrolidone (NMP) par analyse spectrophotométrique du virage du jaune de métanile dans le mélange eau-4 % de NMP : $pK_A = -0,17 \pm 0,03$. Cette valeur confirme les résultats de Streuli et Adelman mais non ceux de Virtanen.

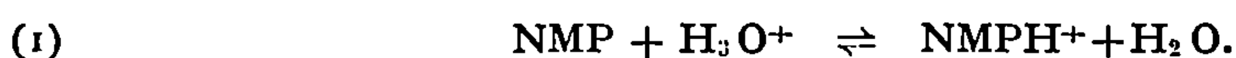
Dans le cadre des recherches poursuivies au laboratoire sur les propriétés chimiques et électrochimiques dans les amides, nous nous sommes intéressé aux propriétés acide-base dans la N-méthylpyrrolidone (NMP).

Cette étude nécessite la connaissance de la constante acide-base (K_A) de la NMP elle-même.

Les données de la littérature ne sont pas concordantes : Streuli (1) et Adelman (2) ont suivi, par potentiométrie dans le nitrométhane, le dosage de la NMP par l'acide perchlorique et ont obtenu la valeur $pK_A = -0,2$; Virtanen et Södervall (3) ont déterminé $pK_A = -0,92$ par mesure de l'absorption dans l'ultraviolet de solutions de NMP dans des mélanges eau-acide sulfurique.

Ces divergences nous ont conduit à déterminer le pK_A de la N-méthylpyrrolidone par une troisième méthode : nous avons suivi, par spectrophotométrie dans le visible, le virage d'un indicateur coloré (jaune de métanile) suivant la méthode utilisée par Mmes Badoz et Demange (4).

Considérons, en milieu aqueux, la réaction



$$(1) \qquad NMP + H_3O^+ \rightleftharpoons NMPH^+ + H_2O.$$

Il lui correspond la constante

$$K = \frac{|NMP|.|H_3O^+|}{|NMPH^+|.|H_2O|}$$

ou, comme $|H_2O|$ est pratiquement constante,

$$K_A = \frac{|NMP|.|H_3O^+|}{|NMPH^+|},$$

K_A étant la constante cherchée.

Cette valeur étant, de toute façon, assez élevée, l'équilibre (1) sera peu déplacé vers la droite et aucun des trois termes $|NMP|$, $|H_3O^+|$ et $|NMPH^+|$ ne sera négligeable. Leur calcul fait intervenir les relations

$$|H^+|_{totale} = |NMPH^+| + |H_3O^+|$$

et

$$|NMP|_{totale} = |NMP| + |NMPH^+|.$$

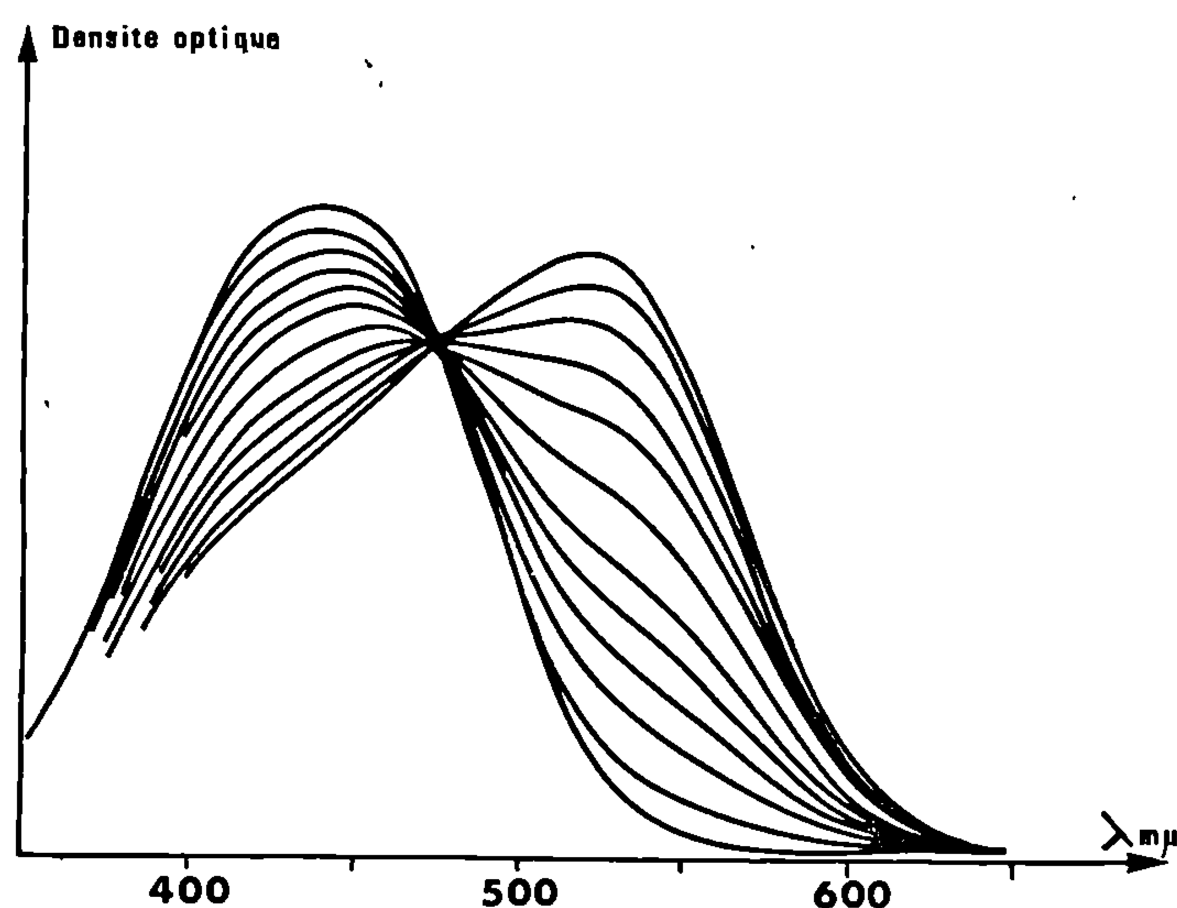


Fig. 1. — Faisceau isobestique du jaune de métanile dans l'eau contenant 4 % de NMP.

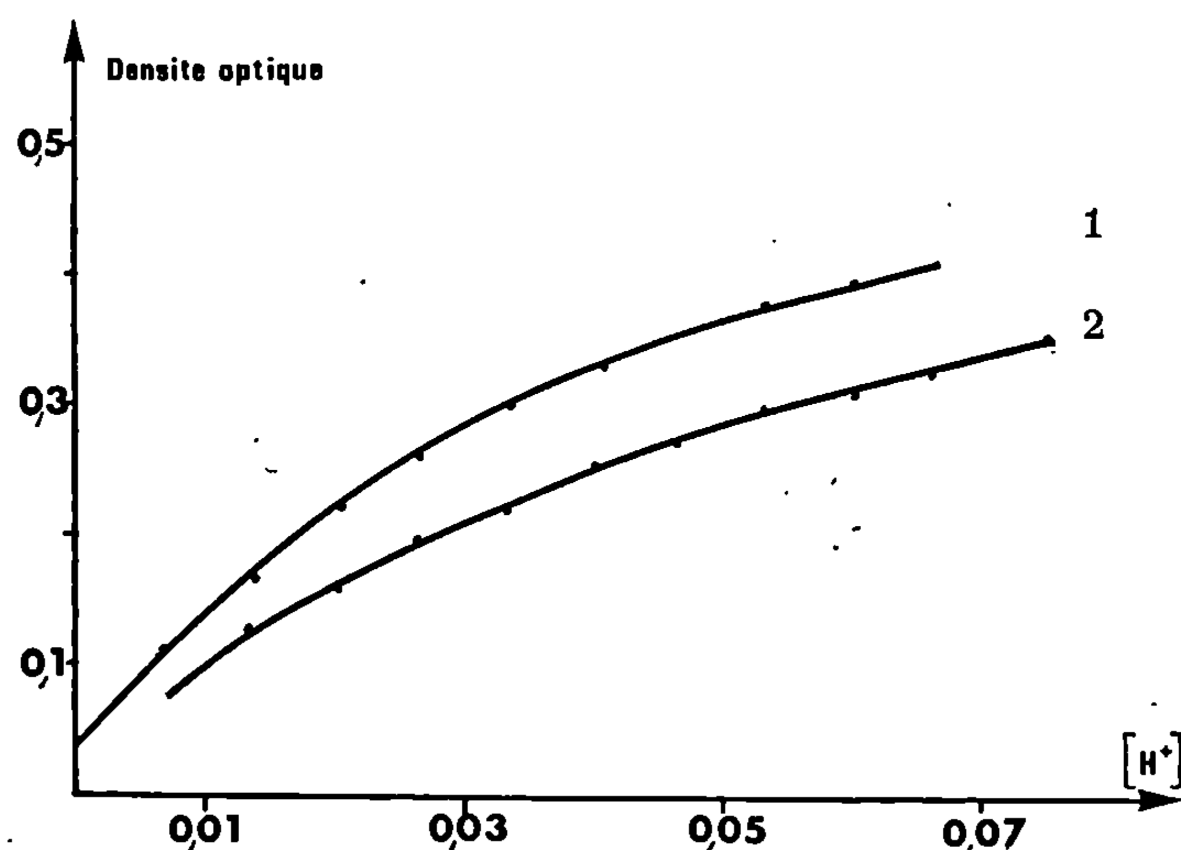
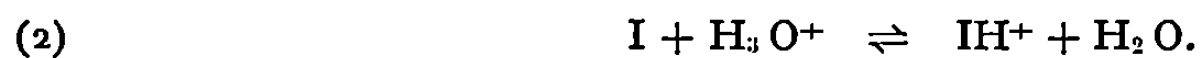


Fig. 2. — Courbes représentant la densité optique en fonction de la concentration de H^+.

Courbe 1 : Indicateur dans l'eau.
» 2 : » dans le mélange à 4 % de NMP.

Les différentes concentrations sont déterminées par spectrophotométrie : si l'on introduit dans la solution un indicateur basique I, à l'équilibre (1) se superpose l'équilibre



(2) $$I + H_3O^+ \rightleftharpoons IH^+ + H_2O.$$

Les concentrations $|I|$ et $|IH^+|$ sont négligeables devant $|H_3O^+|$ et $|NMPH^+|$, donc n'interviennent pas dans les bilans.

Dans le cas du jaune de métanile, les formes I et IH^+ sont différemment colorées et le passage de l'une à l'autre se traduit par le faisceau isobestique reproduit sur la figure 1.

A $\lambda = 525$ mμ, maximum d'absorption de la forme acide IH^+, nous relevons la courbe densité optique $= f|H_3O^+|$ (*fig.* 2).

En milieu aqueux (courbe 1) nous obtenons une courbe d'étalonnage de l'indicateur. Dans un mélange à 4 % de NMP, nous obtenons la courbe 2. L'écart entre les courbes 1 et 2, à densité optique constante, donne la concentration $|NMPH^+|$. Connaissant $|H^+|_{tot}$, nous en déduisons $|H_3O^+|$ et connaissant $|NMP|_{tot}$, nous calculons $|NMP|$. D'où les valeurs du tableau.

TABLEAU.

$\|H^+\|_{tot}$.	$\|NMPH^+\|$.	$\|H_3O^+\|$.	$\|NMP\|$.	pK_A.
0,066	0,026	0,040	0,426	—0,18₅
0,057	0,022	0,035	0,430	—0,16₅
0,055	0,022	0,033	0,430	—0,19
0,048	0,018	0,030	0,434	—0,14
0,043₅	0,017₅	0,026	0,4345	—0,19
0,036₅	0,014	0,022₅	0,440	—0,15

Nous obtenons donc $pK_A = -0{,}17 \pm 0{,}03$, valeur qui concorde avec celle déterminée par Streuli et Adelman. C'est ce chiffre que nous utiliserons dans la suite de notre étude.

(*) Séance du 21 juillet 1969.

(1) C. A. STREULI, *Anal. Chem.*, 31, 1959, p. 1652; 32, 1960, p. 985.
(2) R. L. ADELMAN, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1837-1844.
(3) P. OLAVI VIRTANEN et TEEMU SÖDERVALL, *Suomen Kemistilehti*, 40, 1967, p. 337-340.
(4) J. BADOZ-LAMBLING et G. DEMANGE-GUÉRIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 1354.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
C. N. R. S.,
Institut National des Sciences appliquées,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Contribution à l'étude cristallographique de la phase* Fe_3Ge *de structure* DO_{19}. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Turbil**, **Yves Billiet** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le paramètre de position x, relatif aux atomes de fer, dans la phase Fe_3Ge de structure DO_{19} a été déterminé par diffraction de rayons X. Les intensités mesurées sont en bon accord avec les intensités calculées.

Les deux études [(1), (2)] qui ont été faites des intensités de raies de la phase Fe_3Ge de structure DO_{19} (groupe d'espace D^4_{6h}-P $6_3/mmc$) font apparaître certaines différences entre les valeurs des intensités observées et calculées.

Dans cette structure hexagonale, les atomes de germanium occupent les deux positions c, ceux du fer les six positions h.

$$6\ h\ mm\quad \left.\begin{array}{l} x,\ 2x,\ 1/4;\quad 2\bar{x},\ \bar{x},\ 1/4;\quad x,\ \bar{x},\ 1/4; \\ \bar{x},\ 2\bar{x},\ 3/4;\quad 2x,\ x,\ 3/4;\quad \bar{x},\ x,\ 3/4. \end{array}\right\}\ \text{avec}\quad x \simeq \frac{5}{6}.$$

$$2\ c\ \bar{6}m2\quad 1/3,\ 2/3,\ 1/4;\quad 2/3,\ 1/3,\ 3/4.$$

Le paramètre de position x, relatif aux atomes de fer, n'a jamais été précisé. La valeur communément admise est, en première approximation, 5/6 pour les phases de ce type; il nous a semblé utile de la déterminer expérimentalement.

Les mesures d'intensité de raies ont été effectuées sur un échantillon de fer-germanium comprenant 24,5 % at. Ge. Il a été obtenu par réaction dans l'état solide à 800°C durant une semaine, d'un mélange de poudres de fer et de germanium de haute pureté, placé en ampoule de silice scellée sous vide; après un broyage intermédiaire, un deuxième recuit dans les mêmes conditions que le premier rend les échantillons parfaitement homogènes, comme le montre un cliché de rayons X posé 24 h, où seules les raies de la phase Fe_3Ge sont observées.

L'appareil employé pour les mesures d'intensité est un diffractomètre Philips à compteur proportionnel, travaillant par réflexion sur un échantillon central pulvérulent. Le rayonnement de l'anticathode au cobalt, filtré au fer, a été assimilé à $K_\alpha Co$. Nous avons effectué six comptages de 6 mn d'une part pour chacune des raies, d'autre part pour le fond continu de part et d'autre de chaque raie.

Les facteurs de structure ont été calculés à partir des formules des tables internationales de cristallographie (4). Les calculs ont été programmés

en langage PAF et effectués sur une calculatrice « CAB 500 ». La méthode a consisté à rendre minimal en fonction de x, le facteur d'accord

$$R = \frac{\sum \left| F_c - \frac{\sum F_c}{\sum F_0} F_0 \right|}{\sum F_c}$$

qui exprime l'écart relatif moyen entre les facteurs de structure observés F_0 et calculés F_c; la quantité $\sum F_c / \sum F_0$ permet d'exprimer à la même échelle les facteurs observés et les facteurs calculés. Ne sont intervenus dans le calcul de R, que les plans dont l'intensité a pu être mesurée. Le meilleur facteur de confiance est 4,3 % pour $x = 0,839$.

Le tableau montre que l'accord entre le calcul et l'expérience est bon, même pour les plans de faible intensité, les paramètres cristallins sont : $a = 5,169$ Å, $c = 4,222$ Å en accord avec les déterminations antérieures ([3]).

h k l.	$\frac{1}{d^2} \times 10^3$.	$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{calc}$ %.	$\left(\frac{I}{I_0}\right)_{mes}$ %.
1 0 0	499	0,3	0,6 ± 0,2
1 0 1	1 060	5,7	5,8 ± 0,2
1 1 0	1 497	1,9	2,3 ± 0,2
2 0 0	1 996	25,3	28,1 ± 0,5
0 0 2	2 244	27,9	32 ± 0,4
2 0 1	2 557	100	100
1 0 2	2 743	0,1	–
2 1 0	3 493	1,1	0,9 ± 0,1
1 1 2	3 741	1,2	1,4 ± 0,3
2 1 1	4 054	0,9	1,1 ± 0,3
2 0 2	4 240	13,3	15,3 ± 0,4
3 0 0	4 491	0,4	0,6 ± 0,4
3 0 1	5 052	0,3	–
1 0 3	5 548	0,7	–
2 1 2	5 737	1	–
2 2 0	5 988	14,2	14,8 ± 0,3
3 1 0	6 487	0,1	–
3 0 2	6 735	0,6	–
{ 2 0 3	7 045	17,5	} 19,4 ± 0,5
{ 3 1 1	7 048	1,3	}
4 0 0	7 984	2,7	2,5 ± 0,2
2 2 2	8 232	21,3	20,1 ± 0,6
4 0 1	8 545	15,8	14,6 ± 0,4
3 1 2	8 731	0,2	–
0 0 4	8 976	3,6	3,6 ± 0,2
{ 1 0 4	9 475	0,1	–
{ 3 2 0	9 481	0,003	–
3 2 1	10 040	2,2	–
4 0 2	10 230	6	5,3 ± 0,4

La raie (201) est prise comme étalon.

L'écart élevé qui avait été signalé entre les intensités calculée et mesurée de la raie (311), provient du fait qu'elle est superposée à la raie (203). D'autre part, la raie (111), dont la présence avait été mentionnée, est interdite par le groupe d'espace; d'ailleurs, nous ne l'avons pas observée.

En conclusion, nous confirmons l'appartenance de la phase Fe_3Ge au groupe d'espace P $6_3/mmc$, la valeur de x proposée est 0,839.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) P. Lecocq, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Orsay, 1962.
(2) G. Cizeron, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Orsay, 1967.
(3) K. Kanematsu, *J. Phys. Soc. Japan*, 20, 1965, p. 236-242.
(4) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Kynoch Press, Birmingham, 1952.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Institut de Chimie II, bâtiment 420,
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude par diffraction des rayons X de spinelles oxyfluorés de magnésium et de gallium.* Note (*) de MM. **Noël Baffier** et **Michel Huber**, présentée par M. Georges Chaudron.

Ces spinelles oxyfluorés de magnésium et de gallium sont lacunaires. L'étude par diffraction X montre que les lacunes sont très probablement localisées dans les sites octaédriques, et que la substitution de l'oxygène par le fluor stabilise les sites tétraédriques.

Dans une Note précédente ([1]) relative à la préparation d'une série de spinelles oxyfluorés de magnésium et de gallium contenant jusqu'à 6,8 atomes de fluor par maille, nous avons montré que ces composés étaient lacunaires et stables vis-à-vis de la température.

Nous déterminons ici la distribution des atomes métalliques et des lacunes par diffraction des rayons X.

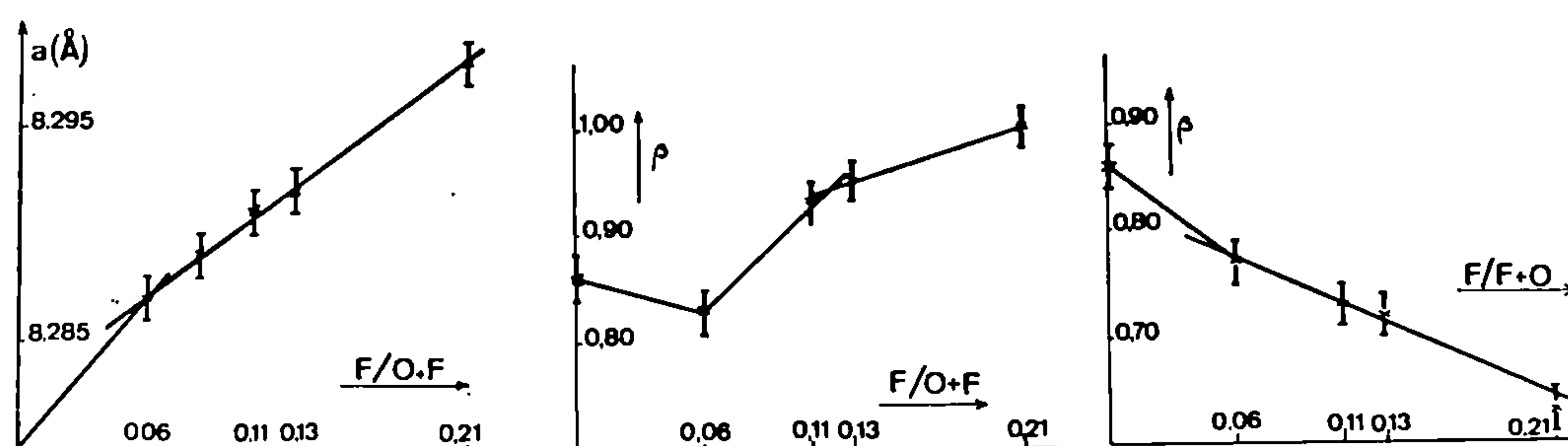


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*. Fig. 1 *c*.

Fig. 1 *a*, 1 *b* et 1 *c*. — Variation du paramètre en fonction du taux de fluor (*fig.* 1 *a*). Variation de β avec le taux de fluor dans les hypothèses tétraédrique (*fig.* 1 *b*) et octaédrique (*fig.* 1 *c*).

Les mesures d'intensités ont été faites sur un diffractomètre « Seifert », équipé d'un monochromateur réglé sur la longueur d'onde Cu K_α et placé entre l'échantillon et le compteur proportionnel.

Nous nous sommes particulièrement attachés à la précision des mesures. Ainsi la raie 531, d'intensité extrêmement faible, mais très sensible à la variation du facteur d'inversion et du paramètre de position de l'oxygène, a nécessité des comptages point par point (comptage sur 3 mn tous les 1/100 de degré). Les mesures ont été faites jusqu'à 67^0 θ (raie 844).

Nous nous sommes placés dans deux hypothèses différentes : l'une, où les lacunes sont localisées uniquement dans les sites tétraédriques, l'autre, où elles sont localisées uniquement dans les sites octaédriques.

Soient Mg et Ga, le nombre d'atomes de magnésium et d'atomes de gallium dans les deux sortes de sites, et *l*, le nombre de lacunes par maille.

Posons

$$\begin{aligned} Mg + Ga + l &= 24 \\ Mg &= 8 + a \\ Ga &= 16 - b \end{aligned}$$

et soit β le facteur d'inversion.

Dans le premier cas (hypothèse des lacunes tétraédriques), les contributions métalliques FA et FB des sites A (octaédriques), et B (tétraédriques), peuvent s'écrire :

$$\begin{aligned} FA &= Ga[\beta(l - 8) + 16 - b] + Mg(8\beta + a), \\ FB &= (8 - l)[\beta Ga + (l - \beta) Mg]. \end{aligned}$$

Dans l'hypothèse des lacunes octaédriques, on pourra écrire de même :

$$\begin{aligned} FA &= Ga(16\, b - 8\beta) + Mg(8\beta + a), \\ FB &= 8(l - \beta) Mg + 8\beta Ga. \end{aligned}$$

Un programme de calcul sur ordinateur « CDC » 3600 a été élaboré pour interpréter les résultats des mesures d'intensités. Le principe du calcul est basé sur la minimisation du facteur d'accord,

$$R = \frac{\sum |F_c - F_0|}{\sum |F_0|},$$

F_c étant le facteur de structure calculé, et F_0 le facteur de structure observé. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant [la position x de l'oxygène est repérée par le paramètre u (en degrés) $= 2\pi x$].

TABLEAU I.

				Lac. tét.			Lac. octa.		
N° du composé	Maille.	Formule.	F/O + F.	β.	u.	R (%).	β.	u.	R (%).
1...	8,280	$Mg_8Ga_{16}\Delta_0O_{32}F_0$	0	0,86	93	3,11	0,86	93	3,11
2...	8,287	$Mg_{8,5}Ga_{15,2}\Delta_{0,3}O_{30,2}F_{1,8}$	0,06	0,83	93	3,34	0,77	93	3,37
3...	8,291	$Mg_{8,3}Ga_{14,7}\Delta_{1,0}O_{28,5}F_{3,5}$	0,11	0,93	93	2,95	0,73	93	2,94
4...	8,292	$Mg_{8,2}Ga_{14,6}\Delta_{1,2}O_{28}F_4$	0,13	0,95	93	3,68	0,72	93	3,65
5...	8,298	$Mg_{7,6}Ga_{14,0}\Delta_{2,4}O_{25,2}F_{6,8}$	0,21	1,00	90	9,81	0,63	93	3,80

A première vue, si l'on considère les résultats relatifs aux composés, 2, 3 et 4, il est difficile d'opter pour l'une ou l'autre des deux hypothèses, tétraédrique ou octaédrique : constance du paramètre de l'oxygène, égalité des facteurs d'accord. Par contre, l'examen du n° 5 permet de conclure sans équivoque, pour ce composé, à la nature octaédrique des lacunes : le facteur d'inversion β, le paramètre u et le facteur d'accord R, prendraient des valeurs tout à fait anormales dans le cas de l'hypothèse tétraédrique.

Pour des raisons de continuité relatives aux variations du paramètre a (*fig.* 1 *a*) et du facteur d'inversion β avec le nombre d'atomes de fluor par maille dans les hypothèses tétraédrique (*fig.* 1 *b*) et octaédrique (*fig.* 1 *c*), il semble que l'on doive rejeter l'hypothèse des lacunes tétraédriques.

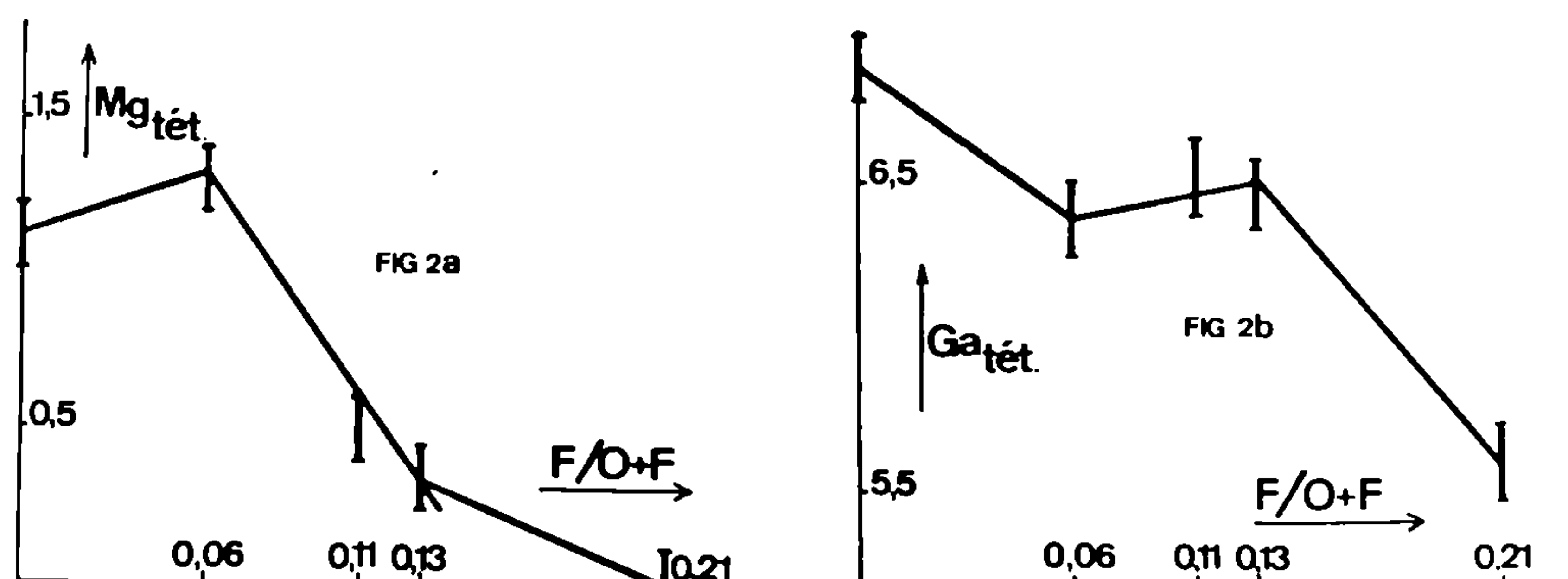


Fig. 2 *a* et 2 *b*. — Variation des nombres $Mg_{tét}$ (*fig.* 2 *a*) et $Ga_{tét}$ (*fig.* 2 *b*), en fonction du taux de fluor dans l'hypothèse tétraédrique.

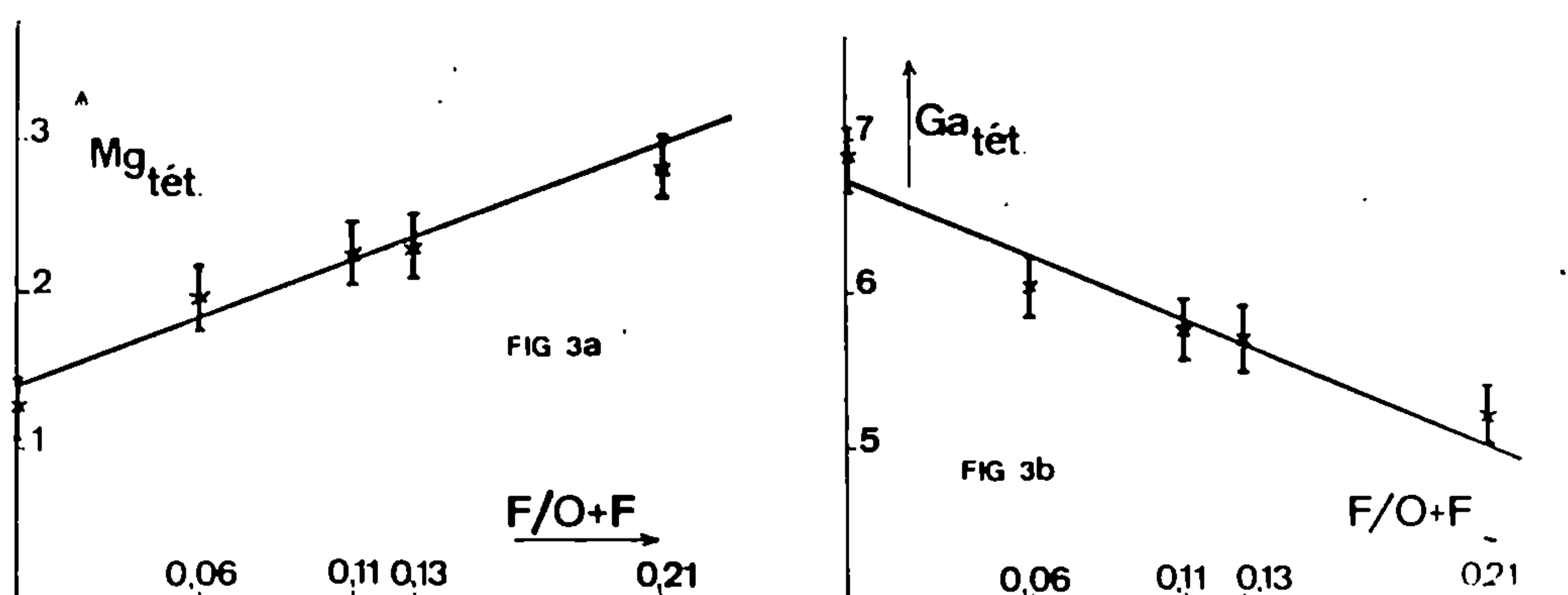


Fig. 3 *a* et 3 *b*. — Variation des nombres $Mg_{tét}$ (*fig.* 3 *a*) et $Ga_{tét}$ (*fig.* 3 *b*), en fonction du taux de fluor dans l'hypothèse octaédrique.

La singularité observée dans la variation du paramètre pour les faibles taux de fluor, se traduit par une particularité identique dans les variations de β (cas de l'hypothèse octaédrique), tandis que le facteur d'inversion est ensuite proportionnel au taux de fluor.

En adoptant l'hypothèse octaédrique, les mesures d'intensité conduisent aux distributions suivantes :

TABLEAU II.

Composé n°	$Mg_{tét}$.	$Ga_{tét}$.	Mg_{oct}.	Ga_{oct}.
1..............	1,2	6,9	6,9	9,1
2..............	1,95	6,05	6,55	9,15
3..............	2,25	5,75	6,05	8,95
4..............	2,3	5,7	5,9	8,9
5..............	3,8	5,3	4,8	8,8

Sur la figure 2, montrant les variations des quantités $Mg_{tét}$ et $Ga_{tét}$, on notera une évolution en dents de scie, qui contredit la variation de la maille, contradiction qui disparaît dans l'hypothèse octaédrique (*fig.* 3) semblant donc la seule plausible pour les compositions 2, 3 et 4.

L'augmentation du nombre d'atomes de magnésium et corrélativement la diminution du nombre d'atomes de gallium dans les sites tétraédriques en fonction du nombre d'atomes de fluor montre, en accord avec Robbins ([2]), Robbins et Banks ([3]), Schieber ([4]), Okazaki ([5]) que la substitution de l'oxygène par le fluor stabilise les sites tétraédriques : l'ion fluor et le cation bivalent occupent les positions donnant naissance à l'interaction électrostatique la plus élevée.

Bien que ce travail n'ait pas conduit à des résultats quantitatifs pour les faibles taux de substitution, nous avons pu montrer que la substitution de l'oxygène par le fluor dans le gallate de magnésium, se traduisait par l'apparition de lacunes métalliques. Pour des taux de fluor relativement élevés ($F/O + F$ de l'ordre de 20 %), les lacunes sont localisées dans les sites octaédriques; cette localisation reste très probable pour des taux plus faibles de substitution, en accord avec les travaux de Schieber ([4]) relatifs à certains ferrites fluorés.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

([1]) N. Baffier et M. Huber, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 231.
([2]) Murray Robbins, *Thèse*, Polytechnic Institute of Brooklyn, juin 1962.
([3]) Robbins, Lerner et Banks, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 759.
([4]) M. Schieber, *J. Appl. Phys.*, 35, n° 3, 1964, p. 1072.
([5]) Okazaki, Hirota, Neichi et Nakajima, *J. Phys. Soc. Japan*, 21, 1966, p. 199.

(*Laboratoire de Chimie appliquée, E. N. S. C. P.,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique des systèmes formés entre les séléniures* L_2Se_3 *des terres rares et le séléniure d'argent.* Note (*) de

Mme **Maud Julien-Pouzol** et Mlle **Micheline Guittard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Description de trois des cinq phases intermédiaires observées dans les systèmes Ag_2Se-L_2Se_3 (L = lanthanides, yttrium, scandium) : E, composés $AgLSe_2$ (L = Gd à Ho) quadratiques type $AgYbS_2$; F, composés $AgLSe_2$ (L = Dy à Lu, Y et Sc) orthorhombiques de type nouveau, groupe spatial $P\,2_1 2_1 2_1$; G, solutions solides type NaCl, par lacunes cationiques à partir de la composition $AgLSe_2$ (pour L = Ho, Er et Y).

On précise les conditions de formation des phases, leurs températures de stabilité, l'étendue des domaines d'homogénéité et les transformations polymorphiques.

Les systèmes formés entre le séléniure d'argent Ag_2S et les séléniures L_2Se_3 des éléments des terres rares, de l'yttrium ou du scandium, ne semblent pas avoir été étudiés jusqu'ici, contrairement aux systèmes correspondants de sulfures [Ballestracci ([1])].

Pour chaque système, diverses compositions intermédiaires ont été préparées en ampoules scellées, soit par union directe des trois éléments, soit par combinaison des deux séléniures constituants. Lorsqu'on part des éléments, la montée en température est effectuée progressivement afin d'éviter l'attaque des parois de silice par la terre rare. La température finale de cuisson et la vitesse de refroidissement commandent, dans plusieurs cas, la nature des phases obtenues et seront précisées dans ce qui suit. Cependant, de façon générale, les chauffages sont interrompus par une trempe rapide dans l'eau.

Cinq types de composés intermédiaires ont été identifiés, que nous désignons par les lettres A, E, F, G, H :

A : solutions solides cubiques de type Th_3P_4 formées à partir des séléniures $L_2Se_3\gamma$. Ces solutions solides ont été décrites ailleurs ([2]);

E : composés $AgLSe_2$ quadratiques de type $AgYbS_2$;

F : composés $AgLSe_2$ orthorhombiques d'un type inconnu dont nous étudions actuellement la structure;

G : solutions solides cubiques type NaCl;

H : solutions solides cubiques, de structure inconnue, qui paraissent, en réalité, appartenir à un domaine légèrement déficitaire en sélénium, sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement.

Aucune combinaison intermédiaire — en dehors de la solution solide A de type Th_3P_4 — n'existe avec les premiers lanthanides. Les composés définis $AgLSe_2$ apparaissent à partir du gadolinium, et possèdent le

TABLEAU.

Lecture du diagramme Debye-Scherrer de $AgErSe_2$ (F) *orthorhombique, groupe spatial* $P\,2_1 2_1 2_1$.

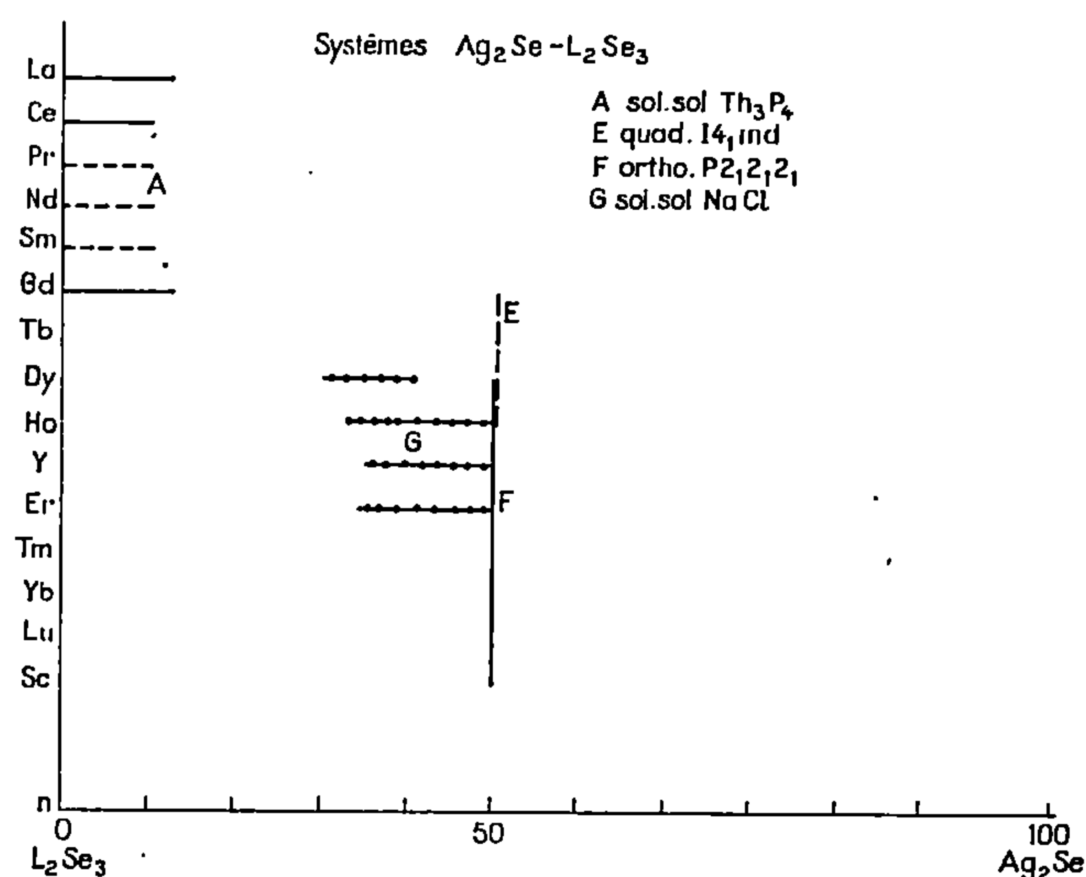
Intensités.	d (Å).	Indices $h\ k\ l$.
f	6,14	0 1 1
f	3,99	1 0 1
ff	3,81	0 1 3
m	3,56	1 1 0
F	3,429	0 2 0 0 0 4
FF	3,153	1 1 2
f	3,065	0 1 4 0 2 2
F	2,805	1 1 3
F	2,723	0 2 3 0 0 5
fff	2,647	1 2 0 1 0 4
f	2,586	1 2 1
F	2,462	1 2 2 1 1 4
FF	2,415	0 2 4
m	2,281	1 2 3 1 0 5 0 0 6
m	2,164	0 3 2
f	2,127	0 2 5
m	2,078	2 0 1
F	1,993	2 1 0 2 0 2 1 3 1 1 0 6
F	1,968	2 1 1
m	1,910	2 1 2

type E jusqu'à l'holmium, et le type F du dysprosium au lutétium, pour l'yttrium et le scandium.

Tandis que $AgGdSe_2$ et $AgTbSe_2$ se forment dans d'assez larges domaines de température (pratiquement, on opère entre 700 et 900°), les composés $AgDySe_2$ et $AgHoSe_2$ ne sont obtenus sous la forme E qu'à l'intérieur de domaines étroits de température : $AgDySe_2$, type E, est isolé par trempe de préparations effectuées à des températures supérieures à 600°, car des recuits à plus basse température ou des refroidissements lents donnent naissance à la variété de type F; $AgHoSe_2$, de type E, est préparé par trempe rapide du produit chauffé vers 700°; il se transforme au-dessous de 632° en la variété de type F, et au-dessus de 778° en la variété de

type G. Toutes ces transformations sont réversibles et ont été mises en évidence par analyse thermique différentielle.

Les diagrammes de Debye et Scherrer des composés $AgLSe_2$ de type E s'interprètent dans le système quadratique, groupe spatial $I4_1md$, et paraissent isotypes de celui de $AgYbS_2$, composé dont la structure a été



établie par Ballestracci [1]. Les mailles contiennent huit masses formulaires, et ont pour dimensions :

	a (Å) ± 0,03.	c (Å) ± 0,04.	$\frac{c}{a}$.	d (g/cm³).
$AgGdSe_2$.........	8,01	12,45	1,554	7,03
$AgTbSe_2$.........	7,98	12,35	1,548	7,17
$AgDySe_2$.........	7,97	12,28	1,541	7,29
$AgHoSe_2$.........	7,93	12,26	1,534	7,42

Les composés $AgLSe_2$, de type F, sont obtenus de façon générale au cours de chauffages terminés par des recuits vers 600°, ou par des refroidissements lents. Lorsque les composés $AgLSe_2$ sont polymorphes (L = Dy à Tm et Y), les variétés cristallines stables aux basses températures possèdent toujours ce type F. Le système cristallin est orthorhombique. La structure est actuellement étudiée à l'aide d'un monocristal de $AgErSe_2$, obtenu par chauffage pendant 3 mois vers 500° d'un produit préparé par union directe des éléments, vers 600°. Les seules extinctions systématiques observées sur les diagrammes de Weissenberg et de précession (*hoo*, *oko* ou *ool* avec *h* ou *k* ou *l* impairs) conduisent à l'unique groupe spatial $P2_12_12_1$. La maille contient quatre masses formulaires.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).	d (g/cm³).
$AgYSe_2$	4,23	6,95	13,84	5,79
$AgScSe_2$	4,25	6,73	13,52	5,33
$AgDySe_2$	4,20	6,92	13,74	7,12
$AgHoSe_2$	4,21	6,90	13,73	7,17
$AgErSe_2$	4,20	6,84	13,87	7,32
$AgTmSe_2$	4,19	6,85	13,68	7,35
$AgYbSe_2$	4,16	6,77	13,54	7,64
$AgLuSe_2$	4,17	6,74	13,57	7,67

Contrairement aux composés définis précédents, les phases de type G forment de larges domaines d'homogénéité qui s'étendent dans les régions des diagrammes plus pauvres en Ag_2Se que la composition $AgLSe_2$. Pour les trois éléments L = Ho, Er et Y, cette composition constitue la limite supérieure des domaines. Pour le dysprosium, le domaine est très étroit, et éloigné du composé défini. Les limites de ces domaines, schématisées dans la figure, ont été établies d'après les variations des paramètres, qui décroissent régulièrement dans chaque système en fonction de la teneur en terre rare. La structure de ces phases est cubique de type NaCl. Les paramètres et les masses spécifiques correspondant à la composition $AgLSe_2$ valent :

	a (Å).	d (g/cm³).
$AgHoSe_2$	5,762	7,48
$AgErSe_2$	5,744	7,59
$AgYSe_2$	5,780	6,09

A l'intérieur des domaines, les masses volumiques sont en accord avec le modèle structural $[Ag_{1-x}L_{1+(x/3)}\square_{2x/3}]Se_2$ dans lequel les deux sites de cations et les lacunes sont distribués de façon désordonnée sur les sites octaédriques métalliques du type NaCl. Ce modèle a été confirmé par comparaison des intensités calculées et des intensités observées des raies de diffraction. Ces phases ne sont stables qu'à température élevée, et ne peuvent être isolées que par trempe brutale.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) R. Ballestracci, *Thèse Doctorat ès sciences*, Grenoble, octobre 1967; *Comptes rendus* 262, série C, 1966, p. 1155.

(2) Mme M. Julien-Pouzol et Mlle M. Guittard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 6, 1968, p. 2293.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Équipe associée au C. N. R. S., Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e*).

CHIMIE MINÉRALE. — *Le monoborate dibasique dans le système ternaire des borates de sodium en présence d'eau.* Note (*) de Mlle **Janine Kocher** et M. **Abdelmadjid Lahlou**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude détaillée des équilibres liquide-solide du système ternaire H_2O-Na_2O-B_2O_3 dans la région des températures comprises entre 0 et 100°C a mis en évidence une nouvelle forme hydratée du monoborate disodique : le pentahydrate $B_2O_3.2Na_2O.5H_2O$. Les limites de la nappe relative à ce composé, dans le diagramme polythermique, ainsi que celles concernant le monohydrate, ont été précisées en température et composition.

Le monoborate disodique anhydre a été préparé en 1936 par Morey et Merwin [1]. Il a été mis en évidence dans le système binaire Na_2O-B_2O_3 par Milman et Bouaziz [2]. Sa fusion est congruente et se place à 640°C. Le monohydrate de ce sel $B_2O_3.2Na_2O.H_2O$ a été signalé en 1915 sur le tracé de l'isotherme 60°C du système ternaire H_2O-Na_2O-B_2O_3 [Sborgi [3]]. On le retrouve également aux températures supérieures 90 et 100°C [[4], [5]].

Dans le cadre d'une reprise de l'étude détaillée des équilibres liquide-solide fournis par le système ternaire des borates de sodium en présence d'eau, un monoborate disodique pentahydraté vient d'être mis en évidence. Il est apparu pour la première fois au cours de l'examen de l'isotherme 30°C. Sa composition a été aisément établie par la méthode des restes et celle des ensembles à diverses températures (30, 45 et 56°C).

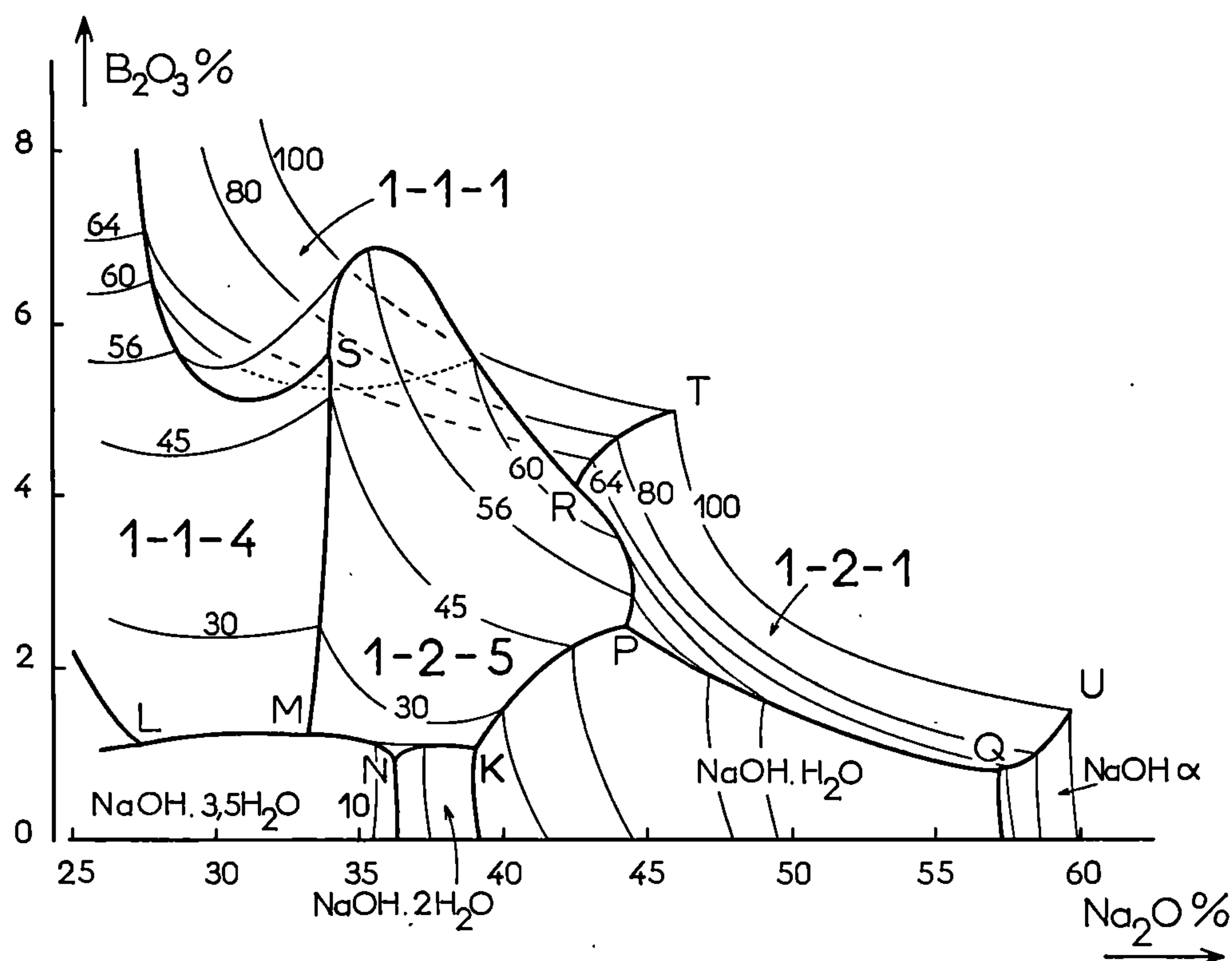
A 30°C, le pentahydrate du monoborate disodique ne se forme qu'au bout d'un temps d'agitation relativement long (une dizaine de jours) lorsqu'on ajoute un peu de soude à la solution en équilibre avec le monoborate de sodium tétrahydraté ($B_2O_3.Na_2O.4H_2O$). Notons que ce dernier sel donne facilement des équilibres métastables, ce qui explique le tracé d'isotherme précédemment obtenu par Dukelski [6] où ne figurait pas la nouvelle espèce chimique. L'isotherme 45°C fournit des résultats analogues.

Le monoborate dibasique participe également aux équilibres liquide-solide à 56 et 60°C sous forme de pentahydrate d'une part, de monohydrate d'autre part. Une partie de l'isotherme 60°C tracé par Sborgi est donc rendue métastable, puisqu'il n'avait rencontré que le sel monohydraté. A ces températures, les branches d'isothermes relatives à ces deux hydrates, s'intercalent entre celles du monoborate de sodium monohydraté et de la soude monohydratée.

Enfin à 64°C, le monoborate disodique pentahydraté n'existe plus comme phase stable du système ternaire; on ne retrouve que le monohydrate auquel correspond une branche d'isotherme importante. La phase solide que l'on rencontre ensuite dans la région plus alcaline est la soude anhydre α.

La figure reproduit en projection orthogonale sur le plan de référence des compositions, une partie du diagramme polythermique. Celui-ci est limité à l'isotherme 100°C.

La nappe concernant la phase solide du monoborate dibasique pentahydraté (1-2-5) en équilibre avec les solutions saturées, apparaît au centre de la figure. Elle est délimitée par les six invariants ternaires M, N, K,



P, R, S qui, sauf le point N (eutexie), sont des péritexies. Cette nappe cache une notable partie de celle qui concerne la phase monoborate monobasique monohydratée (1-1-1). L'allure particulière de cette dernière nappe représente une solubilité qui, pour une petite région, passe par un minimum quand la température croît. Cette particularité entraîne un fort déplacement vers la région alcaline du domaine relatif au monoborate dibasique monohydraté (1-2-1).

Les coordonnées des divers invariants ternaires intervenant dans la région décrite du diagramme sont rassemblées dans le tableau I. Les compositions sont pondérales.

La composition des invariants ternaires est obtenue par extrapolation graphique, au point d'intersection de trois courbes spatiales. La température est déterminée, soit par analyse thermique d'ensembles convena-

TABLEAU I.

Désignation.	Phases solides.	T (°C).	% B_2O_3.	% Na_2O.
M (*).....	1-1-4 + 1-2-5 + $NaOH.3,5\,H_2O$	+13,0	1,20	33,20
N (**).....	1-2-5 + $NaOH, 3,5\,H_2O$ + $NaOH.2H_2O$	+ 4,2	1,00	36,10
K (*).....	1-2-5 + $NaOH.2H_2O$ + $NaOH.H_2O$	+10,5	1,10	39,00
P (*).....	1-2-5 + 1-2-1 + $NaOH.H_2O$	+53,5	2,50	44,20
R (*).....	1-2-5 + 1-2-1 + 1-1-1	+62,6	4,15	42,50
S (*).....	1-2-5 + 1-1-4 + 1-1-1	+49,5	5,80	34,10
Q (*).....	1-2-1 + $NaOH.H_2O$ + $NaOH\alpha$	+60,00	0,80	57,20

(*) Péritexie ternaire. — (**) Eutexie ternaire.

blement choisis, soit par une méthode géométrique qui exploite deux graphiques portant, en fonction de la température, la composition en Na_2O ou en B_2O_3 des points deux sels obtenus sur les isothermes.

La solubilité du monoborate dibasique n'est pas congruente; il n'est donc pas possible de faire l'étude du système binaire : H_2O-$B_2O_3.2Na_2O$.

Le thermogramme du monoborate dibasique pentahydraté effectué avec une vitesse de chauffage de 30°C/h à partir d'un produit humide présente deux paliers. Ceux-ci correspondent aux composés $B_2O_3.2Na_2O.5H_2O$ (de 70 à 90°C) et $B_2O_3.2Na_2O.H_2O$ (de 125 à 250°C). Le sel est anhydre dès la température 270°C. Cette évolution suivie par l'étude des diagrammes de diffraction de rayons X sur les poudres d'échantillons prélevés à différents stades de la déshydratation, a permis de retrouver aux niveaux des paliers, les spectres correspondants aux trois espèces citées.

TABLEAU II.

Distances réticulaires.

$B_2O_3.2Na_2O.5H_2O$.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
4,53......	13	2,68......	24	2,18......	13	1,79......	16
4,29......	55	2,66......	47	2,14......	31	1,75......	8
4,17......	15	2,63......	19	2,01......	7	1,73......	8
2,99......	20	2,51......	39	1,98......	19	1,69......	13
2,93......	100	2,27......	43	1,94......	8	1,63......	12
2,83......	60	2,21......	9	1,92......	27	1,55......	13

$B_2O_3.2Na_2O.1\,H_2O$.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
6,49.....	13,9	2,72.....	100	2,38.....	11,5	1,92.....	7,2
3,30.....	49,1	2,62.....	13,9	2,37.....	10,9	1,84.....	9
3,08.....	10,5	2,46.....	9,4	2,16.....	44	1,74.....	12,7
2,95.....	7	2,40.....	18,1	2,02.....	38,6	1,72.....	9,6

Les distances réticulaires et intensités relatives des principales raies obtenues par spectres Debye-Scherrer pour chacun des deux hydrates sont données dans le tableau II.

Le produit déshydraté fournit le même spectre que le composé obtenu dans le système binaire Na_2O-B_2O_3 ([2]).

(*) Séance du 21 juillet 1969.

([1]) Morey et Merwin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2249.
([2]) Milman et Bouaziz, *Ann. Chim.*, 3, 1968, p. 311.
([3]) Sborgi et Mecacci, *Atti Accad. nazion. Lincei*, 24, 1915, p. 443.
([4]) Sborgi et Lopez, *Atti Soc. Toscana Sci. nat.*, 1926, p. 35.
([5]) Bouaziz et Milman, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 151.
([6]) Dukelski, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 50, 1906, p. 38.

(*Laboratoire de Chimie minérale des Sels,*
9, quai Saint-Bernard,
Bâtiment F,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du difluorodichlorure de carbone sur quelques oxydes de terres rares.* Note (*) de Mme **Danièle Barthès** et M. **Marcel Chaigneau**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La formation stœchiométrique de CO_2 par réaction entre CF_2Cl_2 et certains oxydes de terres rares, à 500°C, a été observée pour : La_2O_3, CeO_2, Sm_2O_3, Gd_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3 et Er_2O_3. Cette réaction peut conduire à des applications analytiques.

Parmi les réactions que nous avons étudiées à partir du difluorodichlorure de carbone (F-12) et des métaux, nous avons choisi, dans une Note précédente [1], celles qui se rapportent au fer, au silicium et à un alliage ferrosilicium 50-50 % pour montrer leur complexité qui est attestée par la grande diversité des fluorures, chlorures et fluorochlorures carbonés et siliciés obtenus à 400 et 500°C.

Nos recherches sur les propriétés chimiques de ce gaz sont poursuivies à l'égard d'oxydes métalliques et métalloïdiques. Ce sont les résultats obtenus à partir de quelques oxydes de terres rares qui font l'objet de cette Note en raison, au contraire, de la simplicité du mécanisme de leur action. Les conditions expérimentales n'ont pas été modifiées et peuvent être brièvement rappelées de la façon suivante. Les tubes scellés, renfermant le difluorodichlorure de carbone et la prise d'essai d'oxyde, sont chauffés à une température constante pendant 2 h de façon que l'équilibre de la réaction soit atteint. Après ouverture des tubes sur la cuve à mercure, la phase gazeuse est analysée par spectrométrie de masse, directement, ainsi qu'après élimination sélective de certains composés par des réactifs convenables, ce qui permet de déterminer avec une précision satisfaisante la teneur en anhydride carbonique. D'autre part, le résidu solide est examiné pour l'identification des ions F^- et Cl^-.

Les oxydes qui ont fait l'objet de ce travail peuvent être classés de la façon suivante :

a. Y_2O_3;

b. groupe cérique : La_2O_3, CeO_2, Pr_2O_3, Nd_2O_3, Sm_2O_3, Eu_2O_3;

c. groupe yttrique : Gd_2O_3, Dy_2O_3, Ho_2O_3, Er_2O_3.

A partir de l'oxyde cérique, nous avons fait plusieurs essais à des températures différentes. On n'observe, à 300°, qu'une très faible réaction se traduisant par la formation de traces d'anhydride carbonique et de tétrafluorure de carbone. Il en est presque de même à 400° où ces composés gazeux sont alors accompagnés de traces de tétrachlorure de carbone et de chlorure de carbonyle. Au contraire, à 500°, on constate la disparition presque complète du difluorodichlorure de carbone avec formation sensiblement correspondante d'anhydride carbonique, ainsi que de faibles traces de tétrafluorure de carbone. L'examen du résidu solide confirme

l'existence de fluorure et de chlorure de cérium sans qu'il soit encore possible de préciser la nature exacte des halogénures qui ont pris naissance.

La transformation stœchiométrique du dérivé fluorochloré du carbone en anhydride carbonique permet de connaître l'intensité de cette réaction, relativement simple, en calculant le rapport des masses $(m/e\ 44)/(m/e\ 85)$ qui correspondent respectivement aux pics de base de CO_2 et de CF_2Cl_2. Les valeurs de ce rapport à 300, 400 et 500° sont respectivement : 0,0144, 0,166 et 884, ce qui montre qu'à 500° la teneur en CF_2Cl_2 est bien inférieure à 1 %.

En raison de ces premiers résultats, les expériences ont ensuite été réalisées à 500°, température encore inférieure à celle de la décomposition de CF_2Cl_2 à l'état pur. Les trioxydes avaient été déshydratés par chauffage à 250° pendant plusieurs heures. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau

TABLEAU.

	Composition centésimale de la phase gazeuse.					
	CF_2Cl_2.	CO_2.	$COCl_2$.	CF_4.	CCl_4.	$SiHCl_3$.
Y_2O_3	90,7	6,55	–	tr.	–	tr.
La_2O_3	tr.	93,1	–	»	–	–
CeO_2	–	98,9	–	»	–	–
Pr_2O_3	89,0	10,5	–	»	tr.	–
Nd_2O_3	99,5	tr.	–	»	–	–
Sm_2O_3	–	92,5	–	»	–	–
Eu_2O_3	99,5	tr.	–	»	–	–
Gd_2O_3	tr.	95,5	–	»	–	–
Dy_2O_3	–	93,0	tr.	»	tr.	–
Ho_2O_3	tr.	89,0	»	»	»	–
Er_2O_3	»	95,5	# 1,0	»	# 3,0	–

L'examen de ce tableau conduit aux observations suivantes :

— Dans quelques cas, la teneur en anhydride carbonique est nettement inférieure à 100 % alors que CF_2Cl_2 a entièrement réagi. Cet écart est dû à la formation non négligeable d'acide chlorhydrique en raison d'une déshydratation incomplète de l'oxyde (exemple : La_2O_3, Sm_2O_3, Ho_2O_3). D'autre part, on remarque que la présence du tétrafluorure de carbone est constante — bien qu'à l'état de traces — et que celle du tétrachlorure de carbone et du chlorure de carbonyle n'a pu être signalée simultanément que pour certains oxydes (Dy_2O_3, Ho_2O_3 et Er_2O_3).

— L'yttrium, par sa configuration électronique, ne peut être considéré comme faisant partie du groupe des lanthanides. Cela est cependant insuffisant pour expliquer sa faible réactivité à l'égard de CF_2Cl_2 puisque des oxydes de terres rares ont eux-mêmes révélé une inertie presque totale, quel que soit le groupe considéré : cérique (Nd_2O_3) ou yttrique (Eu_2O_3).

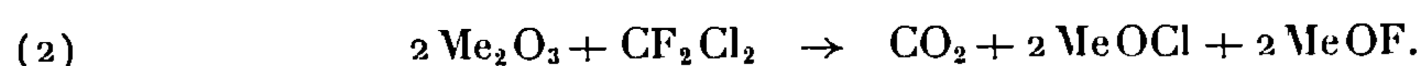
— Dans le groupe cérique, on observe des réactions pratiquement complètes avec les oxydes de lanthane, cérium et samarium, puisque la phase gazeuse ne renferme plus de CF_2Cl_2 et que le carbone se retrouve sous

la forme s'anhydride carbonique, tandis que les ions F^- et Cl^- sont fixés sur le résidu solide pour donner les halogénures ou oxyhalogénures correspondants.

Il en est de même des oxydes du groupe yttrique qui ont été soumis à l'expérimentation. Les réactions des trioxydes de gadolinium, dysprosium, holmium et erbium peuvent être représentées comme celles des trioxydes de lanthane et de samarium, selon les formules (1) et (2) qui correspondent respectivement à la formation des halogénures et à celle des oxyhalogénures.



(1) $$2\,Me_2O_3 + 3\,CF_2Cl_2 \rightarrow 3\,CO_2 + 2\,MeCl_3 + 2\,MeF_3,$$



(2) $$2\,Me_2O_3 + CF_2Cl_2 \rightarrow CO_2 + 2\,MeOCl + 2\,MeOF.$$

On voit que, dans les deux cas, ces réactions se produisent sans variation de volume de la phase gazeuse.

Le trioxyde de praséodyme présente un caractère réactionnel comparable à celui du trioxyde d'yttrium, mais se différencie nettement du trioxyde de néodyme contrairement à leur proche parenté habituelle.

Nous devons préciser que ces résultats ont été obtenus à partir d'oxydes déshydratés. Il est vraisemblable que des caractères distinctifs de certains d'entre eux disparaîtraient en opérant à partir d'oxydes hydratés. C'est ainsi que le trioxyde de néodyme hydraté, contrairement au produit anhydre, présente la réaction dans le sens de la décomposition totale, puisque le rapport des masses $(m/e\,44)/(m/e\,85)$, après 2 h à 500°, varie de 0,00368 à 10,2 par rapport à celui de l'expérience en milieu anhydre.

Conclusion. — L'étude de ces réactions présente un intérêt en raison de la simplicité de la plupart d'entre elles, principalement si l'on considère l'évolution de la phase gazeuse. Cela pourra permettre d'orienter la suite des recherches dans ce domaine, en vue de définir une méthode de dosage du difluorodichlorure de carbone, puisque l'analyse de ce composé n'a reçu, jusqu'ici, que de rares solutions discutables, en faisant appel à un appareillage spécial et à des températures très élevées de l'ordre de 800 à 1000°C.

(*) Séance du 21 juillet 1969.

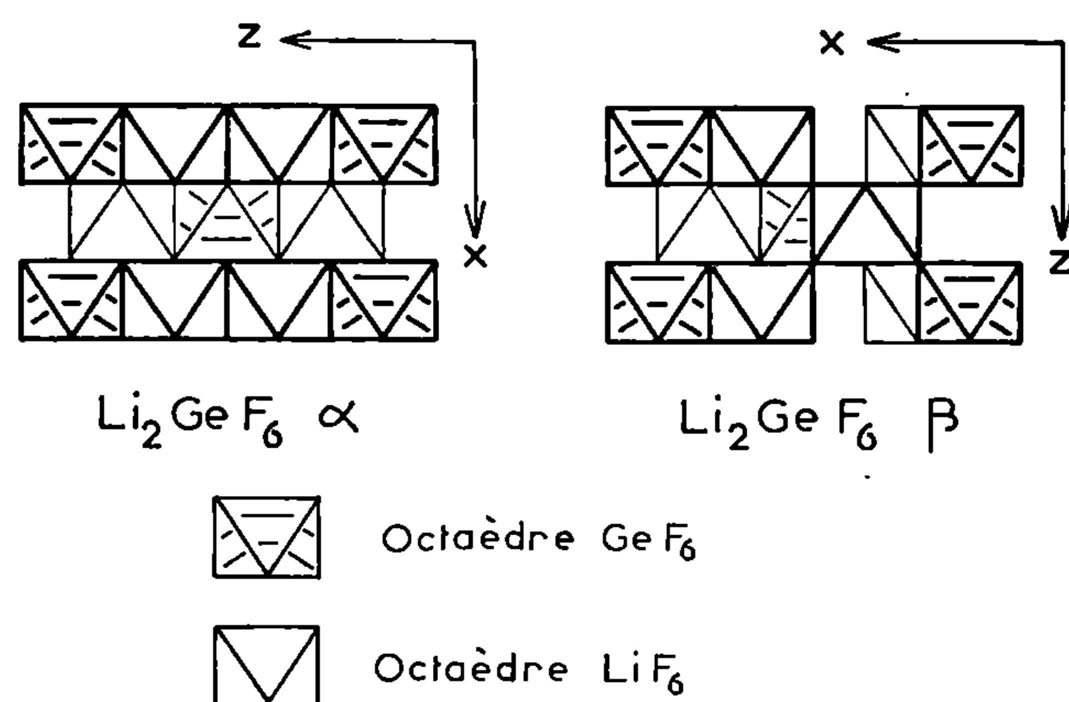
(1) Mme D. Barthès, M. Chaigneau et P. Malangeau, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1780.

(E. R. n° 42 du C. N. R. S.,
Service d'Analyse des Gaz
et Laboratoire
de Chimie analytique,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude radiocristallographique de deux variétés de l'hexafluogermanate de lithium* Li_2GeF_6. Note (*) de MM. **Josik Portier**, **Francis Menil** et **Jean Grannec**, présentée par M. Henri Moureu.

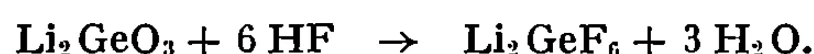
L'hexafluogermanate de lithium possède deux variétés allotropiques α et β. Li_2GeF_6 α, métastable, possède la structure trirutile ($a = 4{,}580 \pm 0{,}005$ Å; $c = 8{,}805 \pm 0{,}005$ Å). Li_2GeF_6 β, de symétrie hexagonale ($a = 8{,}410 \pm 0{,}005$ Å; $c = 4{,}620 \pm 0{,}005$ Å) est isotype de Na_2SiF_6.

L'hexafluogermanate de lithium avait été signalé par B. Cox [1] qui le préparait par action du carbonate de lithium sur une solution fluorhydrique de l'oxyde germanique. L'auteur ne donnait aucune précision cristallographique. Il nous avait semblé intéressant d'étudier la structure de ce composé afin de la comparer à celle de l'hexafluotitanate correspondant, que nous avons déterminée récemment [2].



Représentation schématique des deux variétés allotropiques de Li_2GeF_6.

Nous avons préparé Li_2GeF_6 par action de l'acide fluorhydrique à 40 % sur le germanate de lithium Li_2GeO_3 :



$$Li_2GeO_3 + 6\,HF \rightarrow Li_2GeF_6 + 3\,H_2O.$$

Le produit recueilli après évaporation est desséché à 200°C sous courant de fluor. Un spectre infrarouge montre que le composé ne contient ni groupement hydroxyle, ni molécule d'eau. Li_2GeF_6 se décompose sous un vide de 10^{-3} torr dès 320°C suivant la réaction



$$Li_2GeF_6 \rightarrow 2\,LiF + GeF_4^{\nearrow}.$$

L'étude radiocristallographique montre que le composé obtenu est, en fait, un mélange de deux variétés allotropiques que nous appellerons α

et β. Après un recuit de quelques heures à 400°C en tube scellé d'or, de manière à éviter la décomposition, seule subsiste la variété haute température β. Une étude thermique montre que la variété basse température α est métastable, la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ n'étant pas réversible.

Nous n'avons pu isoler totalement la variété α dans les conditions expérimentales dans lesquelles nous opérions. Les raies de diffraction qui subsistent sur les diffractogrammes après élimination de celles de la phase β peuvent cependant être indexées dans le système quadratique ($a = 4{,}580 \pm 0{,}005$ Å ; $c = 8{,}805 \pm 0{,}005$ Å) par isotypie avec Li_2TiF_6 [2]. $Li_2GeF_6\,\alpha$ possède donc la structure trirutile. Une étude structurale a permis de déterminer la position des atomes dans la maille :

$$\text{Li} : (4e) \pm \left(0, 0, \frac{1}{3}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{5}{6}\right)$$

$$\text{Ge} : (2a) \quad 0, 0, 0,; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

$$F_{(1)} : (4f) \pm \left(u_1, u_1, 0; u_1 + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u_1, \frac{1}{2}\right) \quad \text{avec} \quad u_1 = 0{,}290 \pm 0{,}005$$

$$F_{(2)} : (8j) \pm \left(u_2, u_2, v; \bar{u}_2, \bar{u}_2, v; u_2 + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u_2, v + \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - u_2, u_2 + \frac{1}{2}, v + \frac{1}{2}\right)$$

$$\text{avec} \quad u_2 = 0{,}310 \pm 0{,}005, \qquad v = 0{,}340 \pm 0{,}005$$

Les facteurs de structure observés et calculés sont en bon accord (tableau I).

Le facteur de reliabilité est égal à 0,080.

Le spectre de diffraction de la variété β peut être indexé dans le système hexagonal ($a = 8{,}410 \pm 0{,}005$ Å ; $c = 4{,}620 \pm 0{,}005$ Å) par isotypie avec Na_2SiF_6 [1]. La densité observée ($d_{obs} = 3{,}45 \pm 0{,}05$) implique trois motifs par maille ($d_{calc} = 3{,}53$). Par analogie avec la structure de Na_2SiF_6 déterminée par A. Zalkin, J. D. Forrester et D. H. Templeton [3], nous avons attribué à $Li_2GeF_6\,\beta$ le groupe d'espace P 321. Partant de cette remarque, nous avons déterminé les positions atomiques suivantes :

$$Li_{(1)} : (3e)\ u_1, u_1, 0; \bar{u}_1, 0, 0; 0, \bar{u}_1, 0 \quad \text{avec} \quad u_1 = 0{,}34$$

$$Li_{(2)} : (3f)\ u_2, u_2, \frac{1}{2}; \bar{u}_2, 0, \frac{1}{2}; 0, \bar{u}_2, \frac{1}{2} \quad \text{avec} \quad u_2 = 0{,}67$$

$$Ge_{(1)} : (1a)\ 0, 0, 0$$

$$Ge_{(2)} : (2d)\ \frac{1}{3}, \frac{2}{3}, v; \frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{v} \quad \text{avec} \quad v = 0{,}51$$

$$F_{(1)}, F_{(2)}, \text{et } F_{(3)} : (6g)\ x, y, z; \bar{y}, x - y, z; y - x, \bar{x}, z; \quad y, x, \bar{z}; \bar{x}, y - x, \bar{z}; x - y, y, \bar{z}$$

avec :

$$\text{pour } F_{(1)} : x_1 = 0{,}10; \quad y_1 = 0{,}90; \quad z_1 = 0{,}78$$

$$\text{» } F_{(2)} : x_2 = 0{,}44; \quad y_2 = 0{,}57; \quad z_2 = 0{,}73$$

$$\text{» } F_{(3)} : x_3 = 0{,}23; \quad y_3 = 0{,}77; \quad z_3 = 0{,}29$$

Les valeurs des facteurs de structure observées et calculées (tableau II) conduisent à un facteur de reliabilité égal à 0,077. Si nous ne tenons pas compte du lithium dans le calcul, le facteur de reliabilité prend la valeur 0,090, ce qui semble justifier les positions que nous lui attribuons.

TABLEAU I.

Li_2GeF_6 α.

d_{obs}.	d_{calc}.	*h k l*.	KF_0.	F_c.
4,41	4,403	0 0 2	168	139
4,07	4,063	1 0 1	147	136
3,24	3,239	1 1 0	169	174
$2,61_2$	2,609	1 1 2	105	112
$2,47_2$	2,471	1 0 3	75	72
2,176	2,175	1 1 3	178	163
2,048	2,048	2 1 0	110	102
2,032	2,032	2 0 2	98	93
1,995	1,995	2 1 1	92	104
1,821	1,821	1 1 4	85	98
1,680	1,680	2 1 3	166	155
1,644	1,644	1 0 5	85	97
1,619	1,619	2 2 0	187	200
1,588	1,587	2 0 4	104	101
1,520	1,520	2 2 2	113	108
1,504	1,504	3 0 1	79	83
1,468	1,467	0 0 6	202	228
1,448	1,448	3 1 0	73	75
1,376	1,376	3 1 2	93	93
1,354	1,354	3 0 3	180	194
1,336	1,335	2 1 5	90	87
1,257	1,257	3 2 1	88	87
1,209	1,210	3 1 4	107	89

TABLEAU II.

Li_2FeG_6 β.

d_{obs}.	d_{calc}.	*h k l*.	KF_0.	F_c.
4,63	4,620	0 0 1	52	50
4,21	4,205	1 1 0	217	220
$3,90_5$	3,901	1 0 1	207	225
$3,11_0$	3,110	1 1 1	94	97
$2,86_1$	2,860	2 0 1	186	180
$2,43_0$	2,428	3 0 0	54	60
$2,36_6$	2,365	2 1 1	190	202
$2,31_0$	2,310	0 0 2	35	35
2,149	2,149	3 0 1	336	323
2,102	2,103	2 2 0	101	117
2,025	2,025	1 1 2	182	192
1,952	1,951	2 0 2	62	54
1,914	1,914	2 2 1	59	80
1,852	1,851	3 1 1	178	211
1,695	1,694	4 0 1	112	121
1,674	1,673	3 0 2	388	379
1,590	1,589	4 1 0	187	182
1,572	1,571	3 2 1	221	219
1,556	1,555	2 2 2	272	242
1,521	1,521	3 1 2	90	83
1,504	1,503	4 1 1	157	136
1,419	1,418	2 0 3	126	132
1,402	1,402	3 3 0	324	312
1,390	1,389	5 0 1	114	124
1,345	1,344	2 1 3	243	239
1,320	1,319	4 2 1	192	203
1,310	1,309	4 1 2	280	276
1,301	1,300	3 0 3	179	167
1,259	1,259	5 1 1	177	175
1,225	1,225	3 1 3	148	182
1,214	1,214	6 0 0	80	77

Les calculs ont été effectués sur « I. B. M. » 1130 à l'aide d'un programme établi par M. Saux et G. Perez.

Dans les variétés α et β, les atomes de fluor forment un empilement sensiblement hexagonal compact, les cations occupent la moitié des lacunes octaédriques. Ils ne se placent pas toutefois dans les même sites (*fig.*). Dans les deux cas, les octaèdres $(GeF_6)^{2-}$ sont isolés les uns des autres, la distance Ge-Ge la plus courte étant sensiblement la même (4,58 Å pour Li_2GeF_6α et 4,62 Å pour Li_2GeF_6 β). Les deux structures semblent donc comporter une stabilité voisine du point de vue électro-

statique, propriété qui explique sans doute que la fluoration de Li_2GeO_3 conduise à un mélange des deux variétés.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) B. Cox, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 3251.

(2) J. Portier, A. Tressaud, F. Menil, J. Claverie, R. de Pape et P. Hagenmuller, *J. Solid State Chem.* (sous presse).

(3) A. Zalkin, J. D. Forrester et D. H. Templeton, *Acta Cryst.*, 17, 1954, p. 1408.

(Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux, associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* MF_2-AlF_3 (M = Eu, Pb). Note (*)
de MM. **Jean Ravez** et **Denis Dumora**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes EuF_2-AlF_3 et PbF_2-AlF_3 a permis de mettre en évidence six phases nouvelles : deux phases cubiques de type fluorine de formule $(Eu_{1-x}Al_x)F_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,30$) et $(Pb_{1-x}Al_x)F_{2+x}$ ($0 \leq x \leq 0,1$), $EuAlF_5$ et $PbAlF_5$ quadratiques et isotypes de $SrAlF_5$, $PbAl_2F_8$ et $Pb_9Al_2F_{24}$.

L'étude du système SrF_2-AlF_3 avait permis de mettre en évidence deux phases nouvelles : $SrAlF_5$ et Sr_2AlF_7 (1), la première comportant une structure identique à celle récemment déterminée au laboratoire pour $BaFeF_5$ par R. von der Mühll, J. Galy et S. Andersson (2). Nous avons étendu ce travail aux systèmes EuF_2-AlF_3 et PbF_2-AlF_3. Les rayons des ions Eu^{2+} et Pb^{2+} sont en effet très voisins de celui du strontium [$r_{Sr^{2+}} = 1,16$ Å, $r_{Eu^{2+}} = 1,17$ Å et $r_{Pb^{2+}} = 1,18$ Å pour la coordinence 6 dans la classification établie par R. D. Shannon et C. T. Prewitt sur la base de $r_{O^{2-}} = 1,40$ Å (3)].

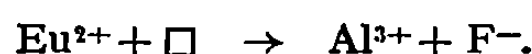
EuF_2 est obtenu pur par réduction à 1000°C sous hydrogène de EuF_3; ce dernier avait été, au préalable, préparé par action du fluor gazeux sur Eu_2O_3 à 400°C dans un appareil de fluoration mis au point au laboratoire par J. Grannec.

Les réactions de préparation sont effectuées à 500°C en tube scellé d'or. Les produits obtenus ont été soumis à des recuits de 48 h suivis de trempes à des températures comprises entre 450 et 850°C. A ces températures, c'est la variété haute température β de PbF_2, de type fluorine, qui est stable; la transformation irréversible $PbF_2\alpha \rightarrow PbF_2\beta$ se situe en effet à 350°C (4).

1. Le système EuF_2-AlF_3. — L'étude radiocristallographique du système EuF_2-AlF_3 a permis de mettre en évidence deux phases nouvelles : une phase α dérivant de EuF_2 dont les limites d'existence correspondent à 500°C à $0 \leq AlF_3/EuF_2 \leq 0,44$ et $EuAlF_5$.

a. La phase α. — L'action de quantités faibles de AlF_3 sur EuF_2 n'en modifie pas la structure. Le paramètre de la phase cubique varie linéairement avec la composition entre les limites $a = 5,836 \pm 0,004$ Å et $a = 5,787 \pm 0,004$ Å atteinte pour $AlF_3/EuF_2 = 0,44 \pm 0,02$ (à 500°C); au-delà de cette valeur un domaine biphasé apparaît : α coexiste avec $EuAlF_5$ (*fig.*).

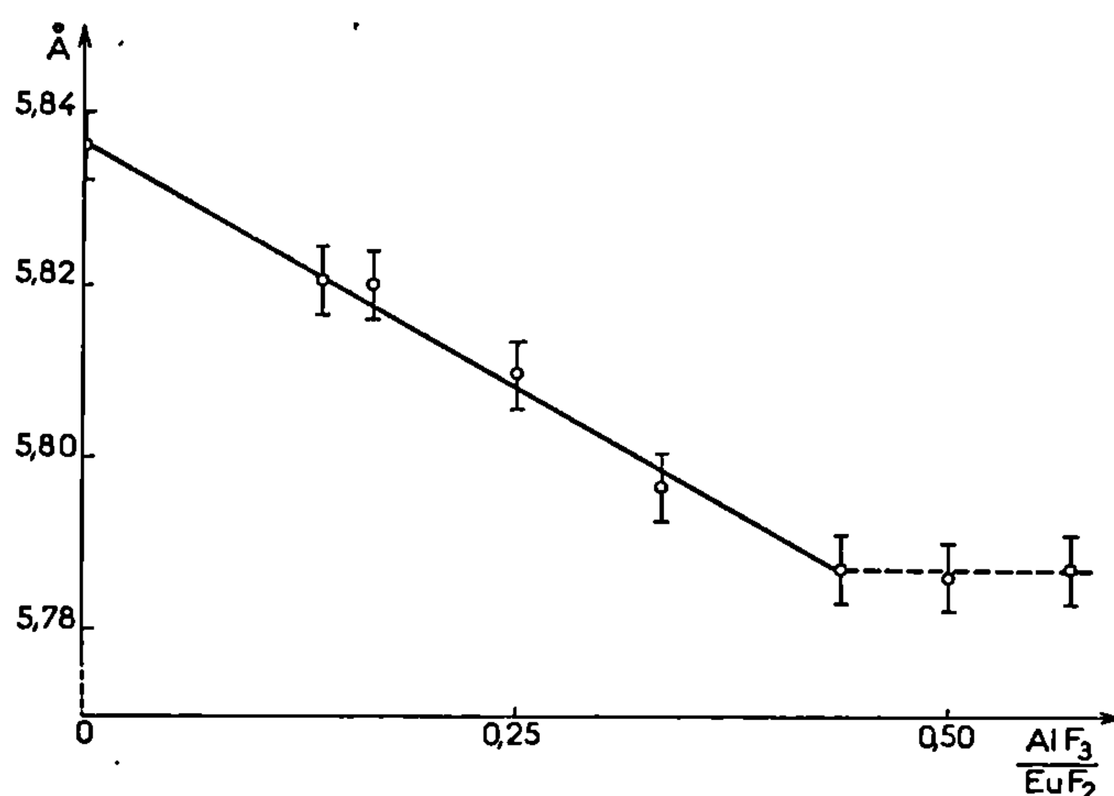
Au sein du réseau de type fluorine, l'ion trivalent se substitue progressivement à l'ion divalent, le fluor occupant les lacunes octaédriques :



$$Eu^{2+} + \square \rightarrow Al^{3+} + F^-.$$

La phase α répond donc à la formule structurale $(Eu_{1-x}Al_x)F_{2+x}$ $(0 \leqq x \leqq 0{,}30)$.

b. La phase $EuAlF_5$. — La température de fusion a été déterminée par A. T. D. : $F_{EuAlF_5} = 845 \pm 15°C$. Le spectre Debye-Scherrer a pu être indexé dans le système quadratique par isotypie avec $SrAlF_5$ avec les paramètres : $a = 14{,}12 \pm 0{,}01$ Å ; $c = 7{,}185 \pm 0{,}003$ Å.



La règle d'existence $(h + k + l = 2n)$ est identique à celle de $SrAlF_5$; elle implique l'un des trois groupes spatiaux : I 4, C_4^5 ; I $\bar{4}$, S_4^2 ou I $4/m$, C_{4h}^5 ; la détermination de la structure de $SrAlF_5$ permet de ne retenir que le groupe I 4, C_4^5 [2]. La densité mesurée $(d_{exp} = 5{,}05 \pm 0{,}04)$ impose 16 motifs $EuAlF_5$ par maille $(d_{calc} = 5{,}083)$.

2. LE SYSTÈME PbF_2-AlF_3. — Quatre nouvelles phases ont été isolées : une solution solide α analogue à $(Eu_{1-x}Al_x)F_{2+x}$, mais de domaine d'existence plus limité $(0 \leqq x \leqq 0{,}1)$, $PbAl_2F_8$, $PbAlF_5$ et $Pb_9Al_2F_{24}$ homologues des composés correspondants du système BaF_2-AlF_3 [5].

a. La phase $(Pb_{1-x}Al_x)F_{2+x}$. — Elle correspond au remplacement progressif du plomb par l'aluminium dans le réseau de $PbF_2\beta$, le fluor supplémentaire s'insérant comme dans $(Eu_{1-x}Al_x)F_{2+x}$ dans les sites octaédriques :



$$Pb^{2+} + \square \rightarrow Al^{3+} + F^-.$$

La très faible variation du paramètre ($a = 5{,}940 \pm 0{,}004$ Å pour $x = 0$ et $a = 5{,}924 \pm 0{,}004$ Å pour $x = 0{,}10$) ne permet pas d'en donner pour le moment une limite précise.

b. Les phases $PbAl_2F_8$ ET $Pb_9Al_2F_{24}$. — Nous n'avons pu obtenir de monocristaux de ces deux phases, elles fondent en effet de manière non congruente, respectivement à $614 \pm 20°C$ et $560 \pm 12°C$. Aucune isotypie

n'a été relevée avec les phases correspondantes du baryum. Les densités expérimentales ont été déterminées par pycnométrie sur poudre : $d_{PbAl_2F_8} = 4,82 \pm 0,05$, $d_{Pb_9Al_2F_{24}} = 7,30 \pm 0,05$.

Le tableau I donne les spectres de diffraction X des deux phases.

TABLEAU I.

$PbAl_2F_8$.		$Pb_9Al_2F_{24}$.	
d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	$\frac{I}{I_0}$.
6,43	33	4,82	4
6,02	6	4,66	3
5,29	8	4,19	5
4,66	25	3,38	85
3,68	20	3,29	100
3,32	98	3,12	30
3,213	52	2,995	20
3,089	100	2,940	7
2,947	35	2,621	11
2,676	11	2,362	5
2,525	9	2,156	27
2,359	20	2,090	5
2,328	11	2,069	7
2,266	23	1,971	23
2,171	30	1,820	13
2,142	3	1,781	9
2,001	28	1,763	9
1,922	13		
1,900	14		
1,842	25		
1,812	6		

c. La phase $PbAlF_5$. — Cette phase fond à 618 ± 20°C. Le spectre Debye-Scherrer a été indexé dans le système quadratique par isotypie avec $SrAlF_5$ avec les paramètres : $a = 14,25 \pm 0,02$ Å; $c = 7,230 \pm 0,006$ Å.

La règle d'existence $(h + k + l = 2n)$ est identique à celle de $SrAlF_5$; elle implique, comme pour $EuAlF_5$, le groupe spatial I 4, C_4^5 (2).

La densité mesurée $(d_{exp} = 5,91 \pm 0,05)$ impose 16 motifs $PbAlF_5$ par maille $(d_{calc} = 5,956)$.

L'étude des systèmes MF_2-AlF_3 (($M = Sr^{2+}$, Eu^{2+}, Pb^{2+}) a permis de mettre en évidence, entre autres, trois phases isotypes de symétrie quadratique : $SrAlF_5$, $EuAlF_5$ et $PbAlF_5$. La structure de $SrAlF_5$ comporte des chaînes simples et ramifiées d'octaèdres (AlF_6) parallèles à l'axe c. La dimension du paramètre c de la maille cristalline est imposée par la hauteur de deux octaèdres liés par un sommet. Cependant, la substitution

de Sr^{2+} par Eu^{2+}, puis Pb^{2+}, de rayons ioniques croissants entraîne une légère augmentation non seulement du paramètre *a*, mais aussi du paramètre *c* comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU II.

M^{2+}.	$r_{M^{2+}}$ (Å).	*a* (Å).	*c* (Å).
Sr^{2+}	1,16	14,089	7,167
Eu^{2+}	1,17	14,12	7,185
Pb^{2+}	1,18	14,25	7,230

Au moment de rédiger cette Note nous est parvenu un travail de R. G. Shore et B. M. Wanklyn sur le système PbF_2-AlF_3 ([6]). Les auteurs ne retrouvent ni $PbAl_2F_8$ ni $Pb_9Al_2F_{24}$ et attribuent à $PbAlF_5$ la formule $Pb_3Al_2F_{12}$ avec un groupe spatial erroné. Ces désaccords s'expliquent du fait que R. G. Shore et B. M. Wanklyn travaillent au-dessus de la température de décomposition de $PbAl_2F_8$ et $Pb_9Al_2F_{24}$ et opèrent à l'air sur des produits partiellement hydrolysés ([7]).

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) J. RAVEZ et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1967, p. 2545.

(2) R. VON DER MÜHLL, J. GALY et S. ANDERSSON, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 569.

(3) R. D. SHANNON et C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*, 25 B, 1969, p. 925.

(4) J. RAVEZ, R. DE PAPE et P. HAGENMULLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1966, p. 240.

(5) J. RAVEZ, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 5, 1969, p. 1583.

(6) R. G. SHORE et B. M. WANKLYN, *J. Amer. Cer. Soc.*, 52, 1969, p. 79.

(7) La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine nous a apporté son aide matérielle.

(Service de Chimie minérale structurale
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux,
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux alcaloïdes isolés des graines de la Monnaie du Pape,* Lunaria biennis *Mœnch* (*Crucifères*). Note (*) de Mlle **Christiane Poupat**, MM. **Benjamin Rodriguez**, **Henri-Philippe Husson**, **Pierre Potier** et **Maurice-Marie Janot**, Membre de l'Académie.

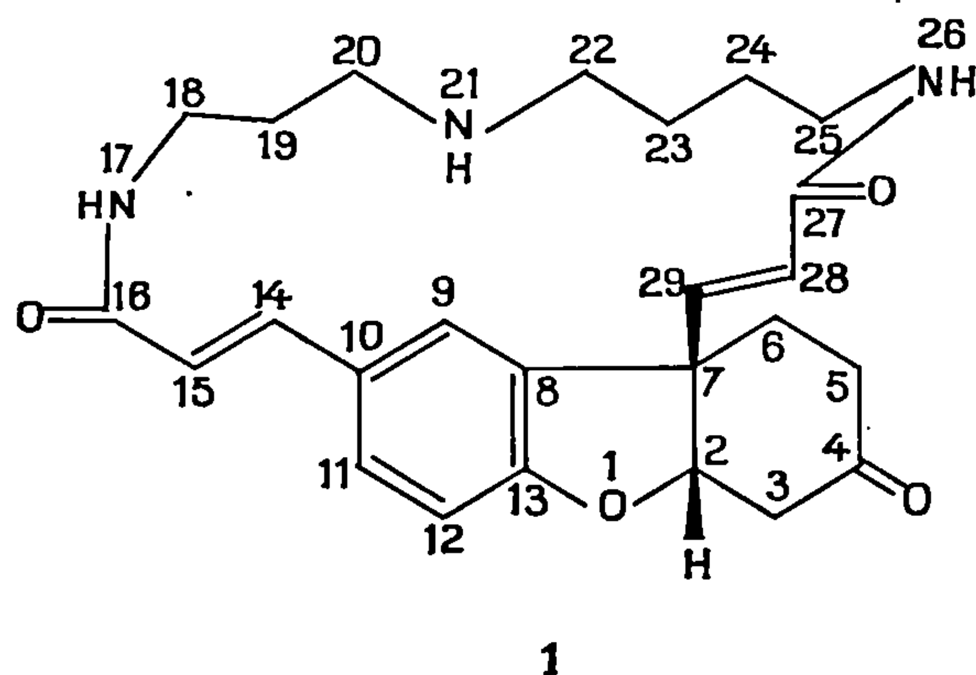
Des graines du *Lunaria biennis* ont été séparés trois nouveaux alcaloïdes auxquels les structures 2, 3 et 4 sont attribuées.

Quatre alcaloïdes cristallisés ont déjà été extraits des graines de la Monnaie du Pape, *Lunaria biennis* Mœnch (Crucifères) : la lunarine [([1]), ([2]), ([3])], la lunaridine [([2]), ([3])], la lunariamine ([3]) et la numismine ([4]). Seule, la structure de la lunarine 1 a été élucidée jusqu'à sa configuration relative [([5]), ([6]), ([7])].

L'amélioration des méthodes d'analyse immédiate a permis d'isoler trois nouveaux alcaloïdes dénommés : LBX, LBY et LBZ existant en faible quantité dans les graines.

LBX, 3, cristallise du mélange méthanol-éther et représente 0,04 % des alcaloïdes totaux; la masse moléculaire, déterminée par spectrométrie de masse, $M^+ = 449$, correspond à la formule : $C_{26}H_{31}N_3O_4$, soit 12 unités de masse de plus que la lunarine 1 : $C_{25}H_{31}N_3O_4$ ($M^+ = 437$). Ses constantes physiques sont : F 250° (déc.); $[\alpha]_D^{20} + 201°$ (chloroforme, $c = 0,6$).

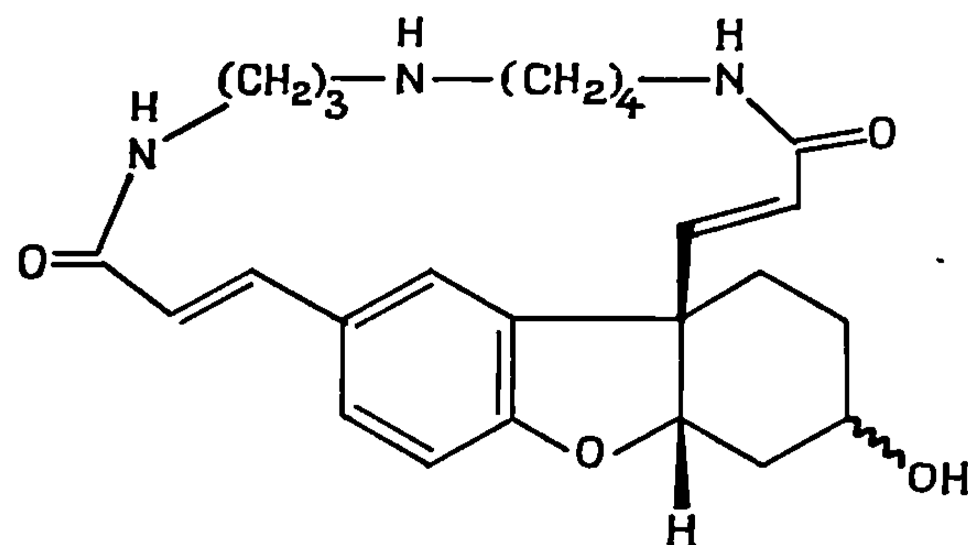
Parallèlement à l'isolement des alcaloïdes décrits dans le présent Mémoire, plusieurs réactions chimiques intéressant la molécule de la lunarine ont été étudiées. C'est ainsi que la lunarine 1, traitée en milieu acétique dilué par le formaldéhyde, conduit à un composé en tous points identique à LBX.



1

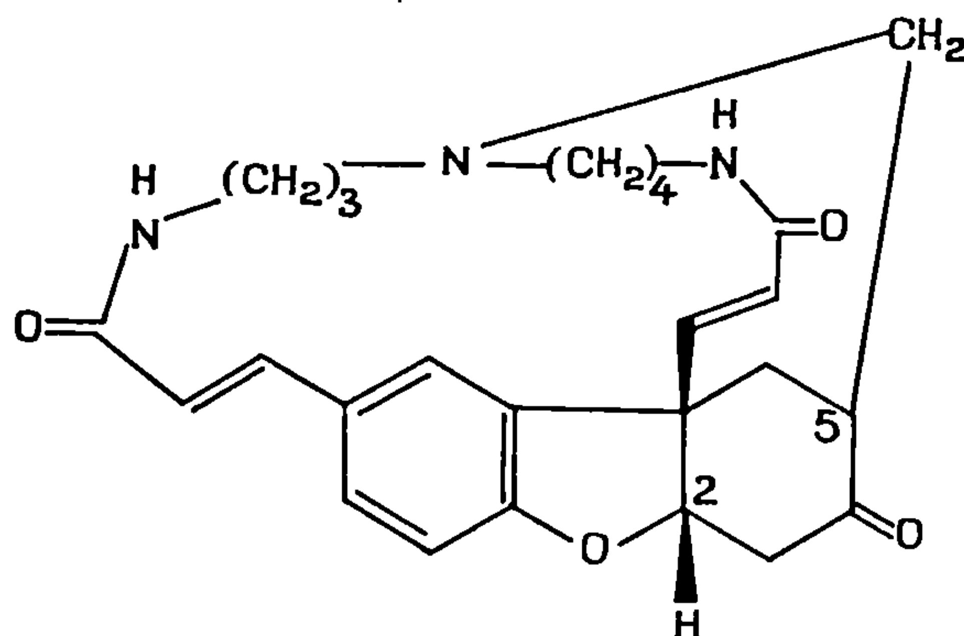
La structure de LBX correspond ainsi à celle d'une base de Mannich interne mettant en jeu l'azote basique N-21 et l'atome de carbone C-3 ou C-5 en position α de la fonction cétone.

Le fait que le signal à δ 5,09, triplet observé dans le spectre de résonance nucléaire de la lunarine, dû à l'hydrogène porté par le C-2, n'est pas modifié, exclut que le C-3 participe à cette cyclisation. C'est donc bien le C-5 qui est impliqué, d'où la formule 3 attribuée à LBX. La configuration au niveau du C-5 de cette base de Mannich naturelle n'a pu, jusqu'à présent, être déterminée.



2 (LBY)

LBY, 2, cristallise du mélange méthanol-éther et représente 0,07 % des alcaloïdes totaux; il correspond à la formule brute : $C_{25}H_{33}N_3O_4$, $2H_2O$; ses constantes physiques sont : F 268-273°; $[\alpha]_D^{20} + 108°$ (éthanol à 95°, $c = 0,43$). Ce produit est identique au produit minoritaire de réduction de la lunarine, 1, par le borohydrure de sodium; le lunarinol II, 2. Il est connu ([7]) que la lunarine, réduite par le borohydrure de sodium dans le méthanol ou l'éthanol, conduit à deux produits : le lunarinol I et le lunarinol II dans les proportions respectives de 85 à 15.



3 (LBX)

La configuration au niveau de C-4 n'a pu être déterminée, malgré la mise en œuvre des moyens suivants :

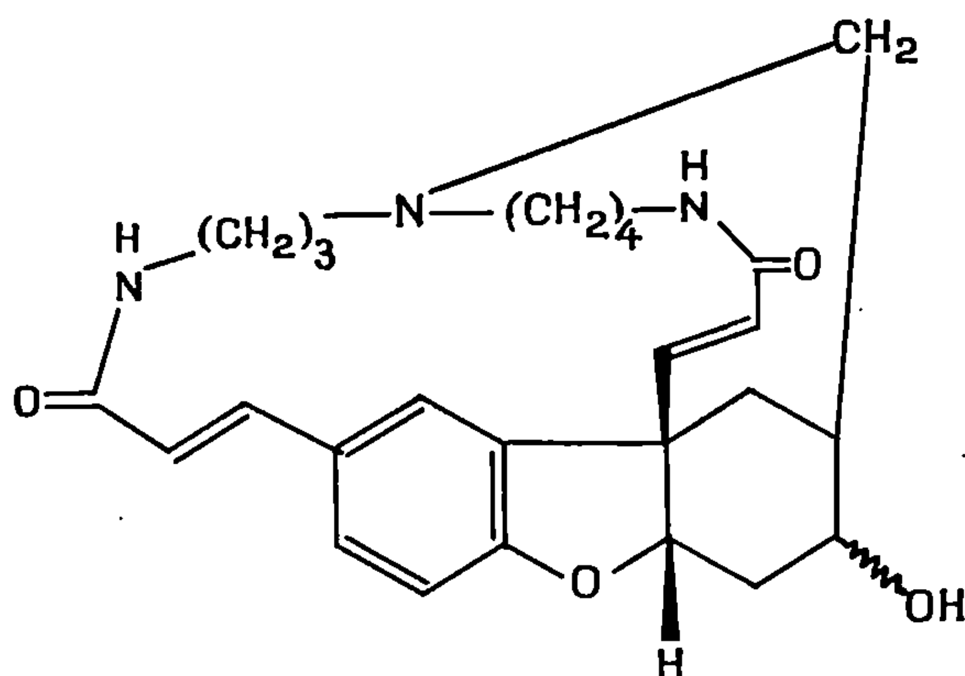
— L'étude par spectrométrie infrarouge des liaisons hydrogènes, en solution diluée dans le chloroforme deutérié, n'a pas conduit à des résul-

tats significatifs : le lunarinol I présente une bande hydroxyle à 3 580 cm^{-1}, le lunarinol II, deux bandes à 3 609 à 3 616 cm^{-1}.

— L'étude de l'effet de solvant sur les déplacements observés dans les spectres de résonance magnétique nucléaire [(9), (10)], mesurés dans le chloroforme deutérié ou dans la pyridine deutériée, ne conduit à aucune conclusion nette.

— Enfin, l'étude des alcools N-acétylés, selon la méthode due à Horeau (8), n'apporte aucun élément significatif, ce qui peut être dû à l'absence d'encombrement net autour du groupe hydroxyle considéré.

LBZ, 4, n'a pu être obtenu cristallisé; il représente 0,01 % des alcaloïdes totaux et répond à la formule brute : $C_{26}H_{33}N_3O_4$ ($M^+ = 451$); le spectre infrarouge traduit l'absence de toute fonction cétonique. Ce nouveau composé s'est révélé identique au produit, minoritaire, obtenu lors de la réduction de LBX, 3, par le borohydrure de sodium. Il correspond ainsi à la formule 4.



4 (LBZ)

L'utilisation de la méthode de Horeau (8) pour déterminer la configuration du groupe hydroxyle a, ici encore, échoué sans doute en raison des faibles quantités disponibles.

Il est remarquable que le dérivé N-méthylé de la lunarine n'ait pu, jusqu'alors, ni être préparé au laboratoire, ni mis en évidence parmi les alcaloïdes isolés des graines de la Monnaie du Pape. Au contraire, on isole la base de Mannich 3, LBX, ou son produit de réduction 4, LBZ. Le fait qu'en dépit de l'instabilité de cette base de Mannich, il soit possible d'en isoler laisse supposer qu'elle doit exister en beaucoup plus grande quantité dans la plante, constatation à opposer à l'absence de dérivé N-méthylé normal.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) (a) E. Reeb, *Journal de Pharmacie d'Alsace-Lorraine*, mai 1908; (b) E. Reeb, *Nouveaux remèdes*, 26, 1910, p. 481; (c) E. Haires, *Chem. Zentr.*, 1, 1910, p. 456.

(2) M.-M. JANOT et J. LE MEN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1840.
(3) G. BOIT, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 1082.
(4) P. POTIER, J. LE MEN et M.-M. JANOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 201.
(5) P. POTIER, J. LE MEN, M.-M. JANOT et P. BLADON, *Tetrahedron Letters*, 1960, p. 36.
(6) C. TAMURA, G. A. SIM, J. A. D. JEFFREYS, P. BLADON et G. FERGUSSON, *Chem. Comm.*, 1965, p. 485.
(7) P. POTIER, *Thèse Doct. Sci.*, Paris, 1960.
(8) A. HOREAU et H. S. KAGAN, *Tetrahedron*, 20, 1964, p. 2431.
(9) P. V. DEMARCQ, E. FARKAS, D. DODDRELL, B. L. MYLARI et E. WENKERT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 20, 1968, p. 5480.
(10) J. C. GRAMAIN, H.-P. HUSSON et P. POTIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (sous presse).

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S., 91-Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

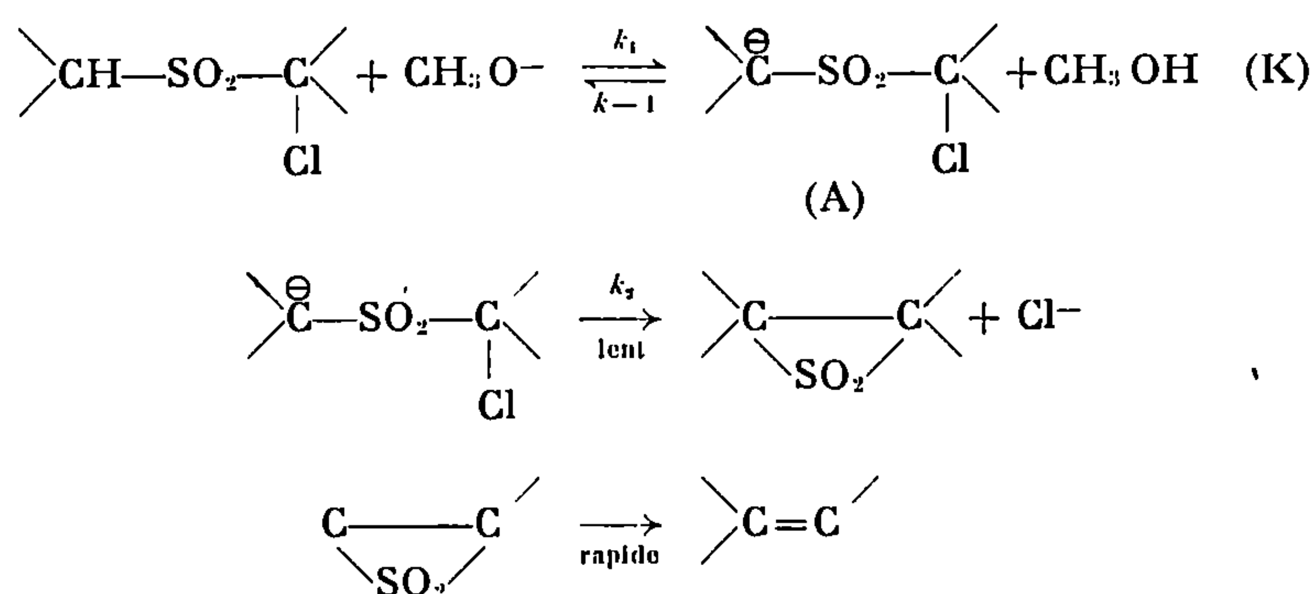
CHIMIE ORGANIQUE. — *Accélération de la réaction de Ramberg-Bäcklund par effet spécifique de sel.* Note (*) de Mmes **Hélène Ginsburg**, **Geneviève Le Ny**, Mlles **Nicole Tournois** et **Bianca Tchoubar**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Comme la réaction de Favorsky avec laquelle elle présente des analogies de mécanisme, la réaction de l'α-chloroéthyl-propyl sulfone avec les méthylates de sodium et de lithium dans le méthanol (réaction de Ramberg-Bäcklund) est accélérée lorsque des sels sont ajoutés au milieu. Comme pour la transposition de Favorsky ce phénomène est attribué à un effet « desséchant » de sel.

Il a été montré précédemment ([1]) que la transposition de Favorsky résultant de l'action du méthylate de sodium ou de lithium dans le méthanol sur le chloro-1 acétyl-1 cyclohexane est accélérée lorsque des sels chimiquement inertes sont ajoutés au milieu réactionnel et que cette accélération varie avec la nature des sels.

Or le stade lent de cette réaction, qui est unimoléculaire, est précédé par un équilibre de type acide-base rapide conduisant à la formation d'un ion carbéniate, et est suivi de stades rapides; l'interprétation de l'effet de sel spécifique observé est basée précisément sur cette caractéristique du mécanisme de la transposition de Favorsky ([1]).

Nous nous sommes proposé d'étendre l'étude de l'effet de sel spécifique à d'autres réactions présentant la même caractéristique : la réaction de Ramberg-Bäcklund que nous avons choisie est l'une de celles-ci. En effet, le mécanisme de cette réaction qui est la transformation d'une sulfone α-chlorée sous l'action d'une base en carbure éthylénique [([2]), ([3])] peut être schématisé comme suit :



Il présente donc une analogie avec le mécanisme de la transposition de Favorsky : le stade lent est unimoléculaire et il est précédé d'un équilibre rapide acide-base.

Les résultats préliminaires que nous donnons ici ont été obtenus lors de la réaction de l'α-chloroéthyl-propyl sulfone,



$$CH_3—CH_2—CH_2—SO_2—CHCl—CH_3 \quad (^4)$$

avec les méthylates de sodium et de lithium dans le méthanol en absence et en présence de sels chimiquement inertes (*voir* tableau).

Les études cinétiques ont été faites en ampoules scellées à 80° ± 0,05. Nous avons dosé par potentiométrie, systématiquement au cours du temps le méthylate (électrodes de verre et au calomel) et chaque fois que cela a été possible l'ion Cl^- (électrode d'argent et électrode au calomel). Afin de faire coincider les deux méthodes, nous avons introduit un facteur correctif tel qu'il est défini par Ramberg-Bäcklund [5] et Bordwell [6].

Nous donnons dans le tableau suivant les vitesses relatives de réaction de la sulfone avec les méthylates de sodium et de lithium dans le méthanol en absence et en présence de sels.

TABLEAU.

Vitesses relatives de réaction de l'α-chloroéthyl-propyl sulfone (concentration initiale : 0,20 M) *avec les méthylates de sodium et de lithium en absence et en présence de sels à* 80° ± 0,05.

Concentration de la base ($M.l^{-1}$).	Sel ajouté ($M.l^{-1}$).		Vitesses relatives.
Avec le méthylate de lithium.			
0,28		0	1 (*)
2,00		0	1,9
0,28	ClLi	2	2,2
0,28	»	3,7	3,3

(*) k_{exp} en $l.mole^{-1}.s^{-1} = 1,2.10^{-5}$.

Concentration de la base ($M.l^{-1}$).	Sel ajouté ($M.l^{-1}$).		Vitesses relatives.
Avec le méthylate de sodium.			
0,28		0	1 (*)
2,00		0	3,7
0,28	ClO_4Na	2,4	2,7
0,28	INa (**)	1,7	3,4
0,28	»	3,5	20

(*) k_{exp} en $l.mole^{-1}.s^{-1} = 3,8.10^{-5}$.

(**) Nous avons, préalablement, vérifié qu'il n'y a pas échange du chlore de la sulfone par l'iode.

L'examen de nos résultats nous permet la constatation suivante : l'accroissement de la vitesse de réaction par addition de sels dans le milieu réactionnel met en évidence un effet de sel positif qui, bien que moindre, va dans le sens de celui qui a été observé avec la transposition de Favorsky et qui est de même ordre de grandeur que l'effet résultant de l'augmentation de la concentration du méthylate.

Or l'expression de la vitesse de cette réaction est tout à fait semblable à celle de la transposition de Favorsky; elle répond à l'équation suivante :

$$v = k_1(\mathrm{A}) = \frac{\mathrm{K}}{(\mathrm{CH_3OH})} k_2 \,(\text{sulfone})\,(\mathrm{CH_3O^-}),$$

où K est la constante du préequilibre et

$$\frac{\mathrm{K}}{(\mathrm{CH_3OH})} k_2 = k_{\mathrm{exp}}.$$

Il s'ensuit que la vitesse de cette réaction comme celle de la transposition de Favorsky, doit dépendre, entre autres, de l'activité du méthanol et de la constante du préequilibre.

On peut donc, comme dans le cas de la transposition de Favorsky, attribuer l'accélération à un effet « desséchant » de sel qui se traduit par une diminution de l'activité du méthanol ([7]) et éventuellement par une augmentation de la constante du préequilibre ([8]).

Il est probable que l'analogie entre l'effet de sel sur la transposition de Favorsky et la réaction de Ramberg-Bäcklund serait plus marquée si l'on comparait les cétones et les sulfones α-chlorées de structure carbonée voisine. C'est pour cette raison que nous comptons étudier l'effet de sel dans le cas de la chloro-1 cyclohexyl-1 méthyl sulfone.

(*) Séance du 21 juillet 1969.

([1]) J. Baliarda et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 582.
([2]) F. G. Bordwell et J. M. Williams, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 435.
([3]) L. A. Paquette et L. S. Wittenbrook, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 6783.
([4]) N. P. Neureiter, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1313.
([5]) L. Ramberg et B. Bäcklund, *Arkiv för Kemi*, 13, 1940, p. 1.
([6]) F. G. Bordwell et G. D. Cooper, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5187.
([7]) F. Terrier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1433.
([8]) J. Balliarda, *Thèse 3e cycle*, Orsay, 1969.

(*Groupe de Recherche du C. N. R. S. n° 12,*
2 à 8, *rue Henri-Dunant,*
94-*Thiais,*
Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de l'addition d'organométalliques alléniques asymétriques sur le carbonyle.* Note (*) de Mlles **Michèle Karila**, **Marie-Louise Capmau** et M. **Wladyslaw Chodkiewicz**, présentée par M. Henri Normant.

Le chlorure de butadiène-1.2 magnésium s'additionne stéréosélectivement aux dérivés carbonylés pour former un couple d'alcools homopropargyliques diastéréoisomères où l'isomère thréo prédomine. La stéréosélectivité de l'addition dépend de l'encombrement et de la nature des groupes portés par le dérivé carbonylé. Des hypothèses sur la géométrie de l'état intermédiaire de la réaction sont formulées.

Si le phénomène d'induction asymétrique a été bien analysé pour les réactions d'addition d'organométalliques sur des carbonyles portant un centre asymétrique inducteur [(1), (2), (3)], l'induction asymétrique due à l'organométallique a été relativement peu étudiée. A ce thème se rattachent : la stéréochimie de la réaction de Réformatsky (4), l'addition d'organométalliques allyliques et saturés asymétriques [(5), (6)] sur les carbonyles.

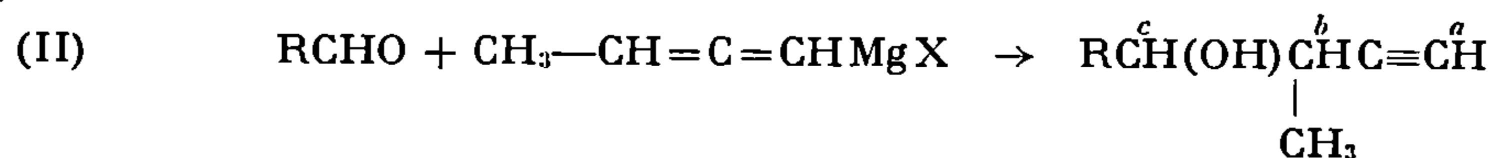
Cette Note résume les premiers résultats relatifs à la stéréochimie de l'addition d'organométalliques présentant une asymétrie d'un type nouveau : l'asymétrie allénique (10).

L'organomagnésien allénique asymétrique utilisé est représenté par la formule



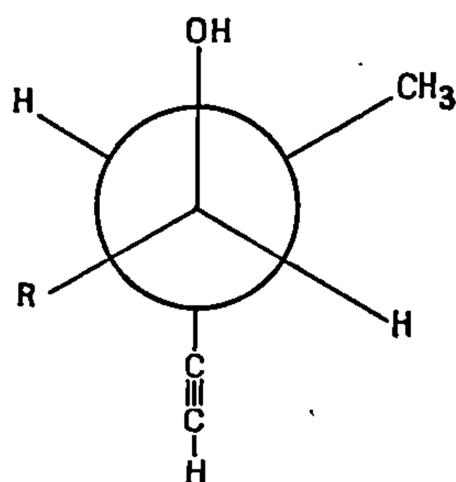
(I) $CH_3{-}CH{=}C{=}CH{-}Mg{-}X.$

Il est obtenu par action du chloro-3 butyne sur le magnésium au sein de l'éther anhydre. Sa structure allénique a été prouvée par résonance magnétique nucléaire (8). La réaction avec les aldéhydes est rapide et exothermique et, dans les différents cas envisagés, la présence d'alcools alléniques n'a pu être mise en évidence :



(II) $RCHO + CH_3{-}CH{=}C{=}CHMgX \rightarrow R\overset{c}{C}H(OH)\overset{b}{C}H(CH_3)C{\equiv}\overset{a}{C}H$

La dénomination érythro est admise pour les alcools homopropargyliques représentés par la projection de Newman ci-dessous :



La composition des couples d'alcools homopropargyliques diastéréoisomères est indiquée dans le tableau I.

TABLEAU I.

N°	R.	Rdt %.	Érythro %.	Thréo %.
1	CH_3	47,5	30	70
2	C_2H_5	54	16	84
3	$CH(CH_3)_2$	50	8	92
4	$C(CH_3)_3$	48	5	95
5	CH_3 (*)	75	44	56

(*) Condensation réalisée avec l'aluminique allénique.

Toutes les condensations ont été effectuées à 20° dans l'éther, en utilisant un excès de 100 % d'organométallique de concentration molaire. L'analyse des mélanges d'alcools diastéréoisomères a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse sur une colonne de diéthylène-glycol succinate à 20 %, en utilisant l'hélium comme gaz vecteur.

La configuration des alcools a été déterminée en comparant par chromatographie en phase gazeuse les produits de semi-hydrogénation des alcools homopropargyliques aux alcools homoallyliques correspondants, de configuration connue [11].

Les spectres de résonance magnétique nucléaire des alcools thréo et érythro (II) sont différents, ce qui permet également d'apprécier la stéréochimie de l'addition. A titre d'exemple, nous indiquons ci-dessous les déplacements chimiques des différents groupes de protons des méthyl-3 pentyne-1 ol-4 diastéréoisomères (II, R = CH_3).

TABLEAU II.

H_a		H_b		H_c		CH_3 en 3.		CH_3 terminal.	
e.	*t.*	*e.*	*t.*	*e.*	*t.*	*e.*	*t.*	*e.*	*t.*
128	128,5	148	147,5	222	220,5	70,5	71,5	75,2	73,7

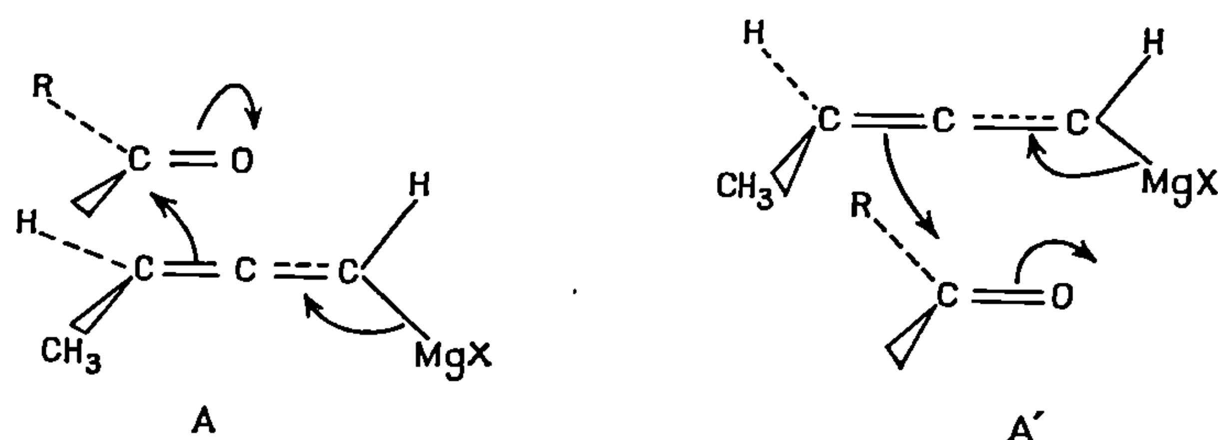
— Les déplacements chimiques sont exprimés en hertz.

— Les spectres ont été enregistrés sur un appareil « Varian » A 60. Étalon interne : TMS. Solvant : $CDCl_3$.

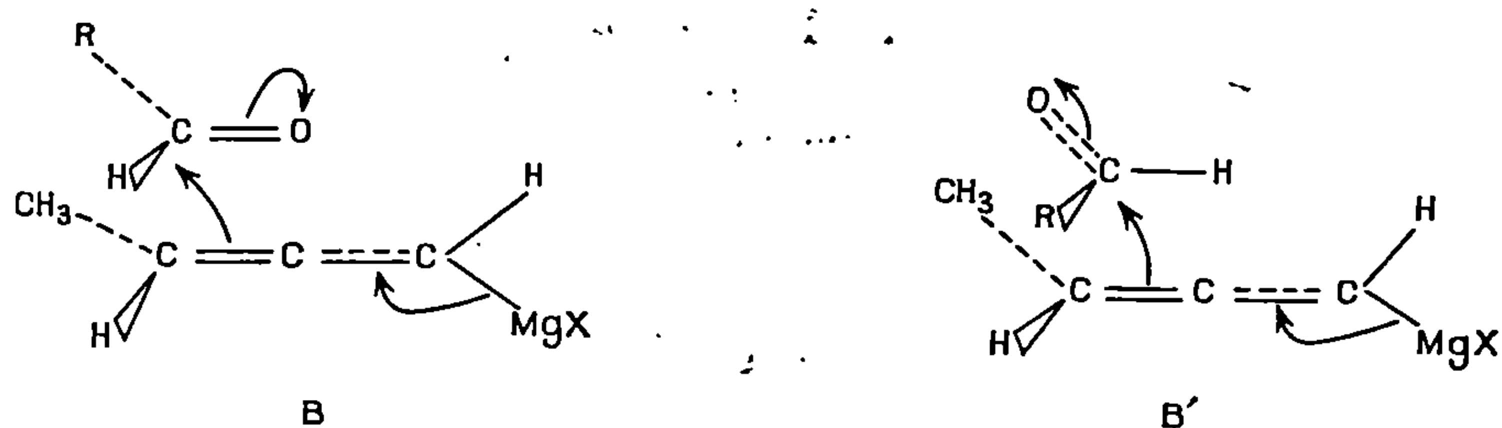
La stéréosélectivité de ces réactions d'addition semble indépendante de la température, du sens de l'introduction des réactifs et de la nature de l'halogène associé à l'organométallique.

Par contre, le remplacement du magnésium par de l'aluminium dans l'organométallique provoque une diminution de la stéréosélectivité lors de l'addition de ce dernier à l'acétaldéhyde (tableau I, ligne 5).

Deux hypothèses peuvent être avancées pour interpréter la formation prépondérante de l'isomère thréo. En raison de l'exothermicité de la réaction, on peut admettre que, dans l'état intermédiaire, peu de liaisons sont rompues ou formées, ainsi les deux états intermédiaires A et A', stabilisés par le recouvrement des orbitales de la double liaison C=O et d'une double liaison allénique peuvent rendre compte des résultats obtenus.



Il n'est pas possible de décider actuellement entre ces deux possibilités; toutefois, la réactivité très grande du magnésien allénique dérivant du bromure de propargyle vis-à-vis des cétones encombrées ([8]) et l'analogie avec les magnésiens allyliques semblent justifier le schéma A. En conséquence, la proportion non négligeable de l'isomère érythro, formé lors de la condensation de l'acétaldéhyde avec l'organométallique, peut s'expliquer à l'aide des deux états intermédiaires ci-dessous :



L'état intermédiaire B' paraît peu satisfaisant, car il ne permet pas d'expliquer l'augmentation de la stéréosélectivité de la réaction en faveur de l'isomère thréo lorsque R croît de CH_3 à terbutyle.

L'état intermédiaire B rend compte des interactions CH_3 et R. Sa probabilité d'existence doit diminuer en fonction de la taille de R. En effet, la réaction est presque stéréospécifique pour R = terbutyle (tableau I, ligne 4).

Une anomalie apparente est observée lors des condensations avec les carbonyles α phénylés : aucune stéréosélectivité n'a pu être décelée dans

le cas du benzaldéhyde. Par contre, l'acétophénone donne lieu à une stéréosélectivité comparable à celle de l'acétaldéhyde.

Afin de mieux approcher l'état intermédiaire de ces condensations, une étude systématique de l'influence de la taille des groupes portés par le carbonyle et l'organométallique est en cours.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) D.-J. Cram et F. A. Elhafez, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 528.
(2) M. Cherest, H. Felkin et N. Prudent, *Tetrahedron Letters*, 18, 1968, p. 2199.
(3) G.-J. Karabatsos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1367.
(4) J. Canceill, J. Gabard et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 231.
(5) Y. Gault et H. Felkin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 742.
(6) I. Elpimoff-Felkin et H. Felkin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 450.
(7) R. Epsztein, Communication privée.
(8) J. Benaim, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1968.
(9) M.-L. Capmau, W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3233.
(10) Un cas d'induction asymétrique analogue nous a été signalé (7).
(11) MM. Felkin et Cherest nous ont fourni des échantillons d'alcools homoallyliques, nécessaires pour nos déterminations.

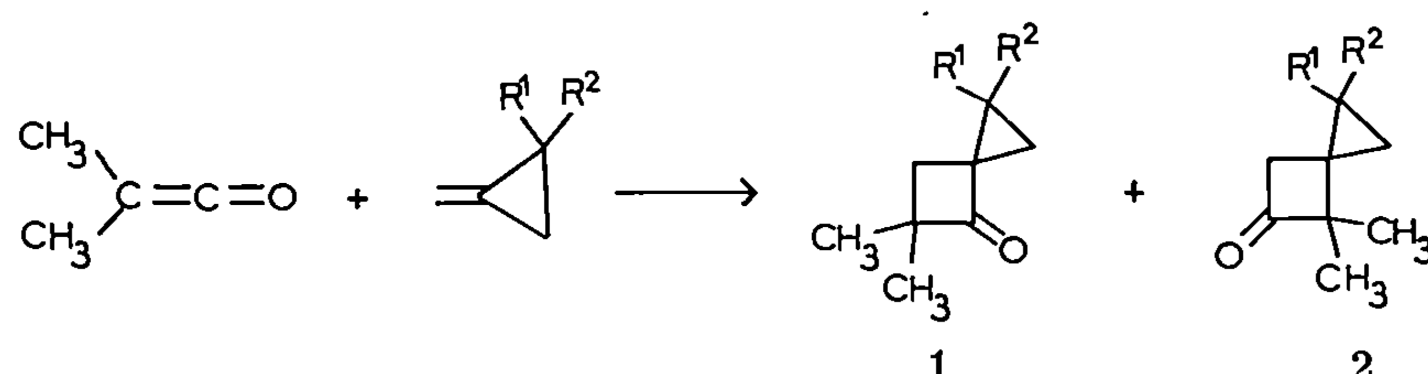
(*Équipe de Recherches du C. N. R. S.* n° 11
*associée au Laboratoire de Recherches
de Chimie organique de l'E. N. S. C. P.,*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition du diméthylcétène aux méthylènecyclopropanes, synthèse de spiro-*[2.3] *hexanones*. Note (*) de MM. **Robert Maurin, Édouard Senft** et **Marcel Bertrand**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du diméthylcétène sur les diacoyl-2.2 méthylènecyclopropanes conduit à deux composés isomères : des spiro-[2.3] hexanones-4 et des spiro-[2.3] hexanones-5. La réduction des cétones obtenues conduit aux alcools correspondants.

La synthèse et l'étude des dérivés du spiro-[2.3] hexane ont été largement développées ces dernières années [(1) à (9)]. Mais alors que l'addition des cétènes aux oléfines ou aux diènes-1.2 s'est révélée être une méthode de choix pour accéder aux cyclobutanones [(10) à (14)] ou aux alcoylidènecyclobutanones [(15) à (17)], il ne semble pas que cette réaction ait été étendue aux méthylènecyclopropanes.

Nous apportons ici quelques résultats préliminaires concernant la cycloaddition du diméthylcétène à deux dialcoyl-2.2 méthylènecyclopropanes, réaction qui constitue une voie d'accès rapide aux spiro-[2.3] hexanones comme le montre le schéma suivant :



$R^1 = R^2 = CH_3$: 1*a* (55 %); 2*a* (45 %).
$R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$: 1*b* (44 %); 2*b* (56 %).

Les cétones de type 1 et 2 sont séparables par C. P. P. V. (silicone oil DC. 200 sur chromosorb).

Dans le cas où R^1 est différent de R^2, il n'a pas été possible de préciser l'orientation relative de ces groupements.

Cétones 1 :

a. Tétraméthyl-1.1.5.5 *spiro*-[2.3] *hexanone*-4 (1 *a*). — Cette cétone est identique à un échantillon authentique obtenu par d'autres voies [(7), (8)].

b. Éthyl-1 *triméthyl*-1.5.5 *spiro*-[2.3] *hexanone*-4 (1 *b*) :

Spectre infrarouge : ν(C=O) : 1760 cm^{-1}; ν_{as} CH_2 cyclopropanique : 3065 cm^{-1}; F (DNPH) : 97°C.

Spectre ultraviolet : Solvant hexane; λ_{max} ($\pi \rightarrow \pi^*$) : 205 mμ ($\varepsilon = 6450$); λ ($n \rightarrow \pi^*$) : 303 mμ ($\varepsilon = 51$).

Spectre de R. M. N. : Les deux protons cyclopropaniques qui subissent une influence différente de la part du groupement C=O donnent chacun un doublet et à $\delta = 0{,}83$ et $1{,}26.10^{-6}$ (J = 4,5 Hz), tandis que ceux du cyclobutane donnent un spectre AB à $\delta = 1{,}88$ et $1{,}98.10^{-6}$ (J = 10,5 Hz).

CÉTONES 2 :

*a. Tétraméthyl-*1.1.4.4 *spiro-*[2.3] *hexanone-*5 (2 *a*) :

Spectre infrarouge : ν(C=O) : 1785 cm^{-1}; ν_{as} CH_2 cyclopropanique : 3 060 cm^{-1}; F (DNPH) : 103°C.

Spectre ultraviolet : λ_{max} ($\pi \rightarrow \pi^*$) : 198 mμ (ε = 1365); λ_2 à 243 mμ.

*b. Éthyl-*1 *triméthyl-*1.4.4 *spiro-*[2.3] *hexanone-*5 (2 *b*) :

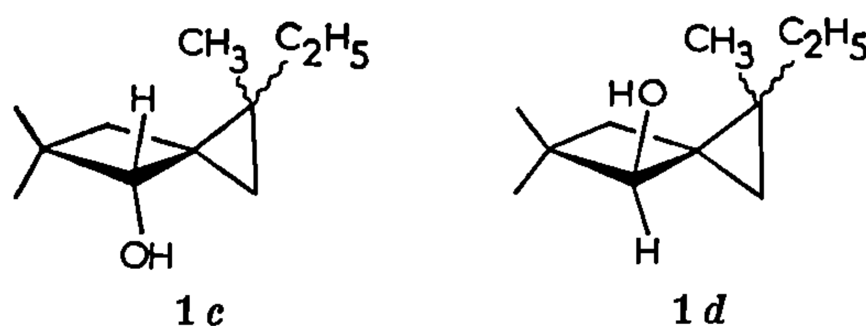
Spectre infrarouge : ν(C=O) : 1780 cm^{-1}; ν_{as} CH_2 cyclopropanique : 3 058 cm^{-1}; F (DNPH) : 98°C.

Spectre ultraviolet : λ_{max} ($\pi \rightarrow \pi^*$) : 199 mμ (ε = 1200); λ_2 à 240 mμ; λ($n \rightarrow \pi^*$) : 295 mμ (ε = 32).

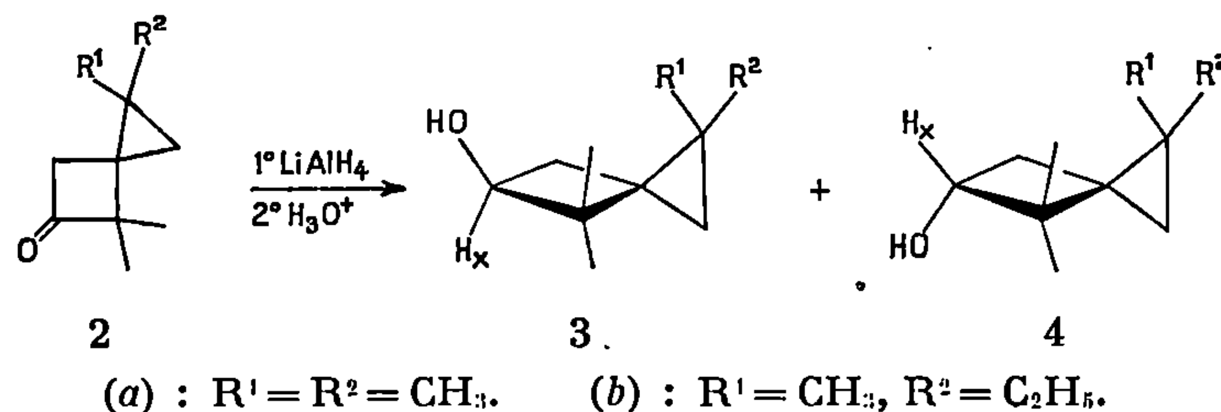
Les spectres de R. M. N. confirment la structure proposée : les protons cyclopropaniques donnent un spectre AB vers 0,6 et $0{,}3.10^{-6}$ (J = 4,5 Hz); les signaux des protons cyclobutaniques se situent vers 2,5 et $3{,}25.10^{-6}$ (J = 18 Hz).

Une confirmation supplémentaire de la structure des cétones précédemment décrites est apportée par leur réduction au moyen de l'hydrure de lithium aluminium.

La réduction des cétones 1 conduit à un mélange de deux alcools stéréoisomères inséparables, mais que la R. M. N. permet de distinguer grâce au signal du proton porté par le carbone fonctionnel. La synthèse stéréospécifique de l'un des deux alcools obtenus par réduction de la cétone 1 *a* a permis d'attribuer les signaux correspondants à chacune des deux formes [(7), (8)]. Ces données, étendues au mélange provenant de la réduction de la cétone 1 *b* permettent de conclure à la présence des deux alcools stéréoisomères 1 *c* et 1 *d* dans les proportions relatives 64 : 36.



Un résultat analogue est obtenu avec les cétones 2 :



(*a*) : $R^1 = R^2 = CH_3$. (*b*) : $R^1 = CH_3$, $R^2 = C_2H_5$.

Le proton Hx a un déplacement chimique différent dans 3 et 4 mais, dans ce cas, les attributions ne peuvent être faites avec certitude.

— *Tétraméthyl*-1.1.4.4 *spiro*-[2.3] *hexanols*-5 (3 *a* + 4 *a*) :

Infrarouge (cm^{-1}) : ν(OH) : 3 340; ν(CO) : 1072; ν_{as} CH_2 cyclopropanique : 3 055.

R. M. N. : Protons cyclopropaniques : système AB à $\delta = 0,38$ et $-0,33.10^{-6}$ (J = 4,5 Hz); proton Hx : deux triplets superposés centrés respectivement à $\delta = 3,87.10^{-6}$ (intensité intégrée : 0,2) et $\delta = 3,91.10^{-6}$ (intensité intégrée : 0,8).

— *Éthyl*-1 *triméthyl*-1.4.4 *spiro*-[2.3] *hexanols*-5 (3 *b* + 4 *b*) :

Infrarouge (cm^{-1}) : ν(OH) : 3 338; ν(CO) : 1075; ν_{as} CH_2 cyclopropanique : 3 050.

R. M. N. : Protons cyclopropaniques : système AB à $\delta = 0,358$ et $-0,25.10^{-6}$ (J = 4,5 Hz); proton Hx : deux triplets superposés centrés à $\delta = 3,83.10^{-6}$ (intensité intégrée : 0,2) et $\delta = 3,88.10^{-6}$ (intensité intégrée : 0,8).

L'addition du diméthylcétène aux méthylènecyclopropanes constitue donc une voie d'accès rapide aux spiro-[2.3] hexanones-4 et-5 qui peut venir en complément d'autres méthodes déjà connues.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) D. E. Mc Greer, *Canad. J. Chem.*, 38, 1960, p. 1638.
(2) D. E. Applequist et J. A. Landgrebe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1543.
(3) D. E. Applequist et W. A. Bernett, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3005.
(4) K. B. Wiberg et J. E. Hiatt, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3009.
(5) J. Goré, J. M. Denis, P. Leriverend et J. M. Conia, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2432.
(6) K. V. Scherer Jr et Kiyoshi Katsumoto, *Tetrahedron Letters*, 32, 1967, p. 3079.
(7) M. Bertrand et R. Maurin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3549.
(8) M. Bertrand et R. Maurin, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 4585.
(9) E. Buchta et W. Merk, *Chimia*, 22, 1968, p. 193.
(10) J. C. Martin et P. G. Gott, Brevet français n° 1.414.457.
(11) J. C. Martin, Brevet français n° 1.417.223.
(12) J. C. Martin et P. G. Gott, Brevet français n° 1.420.826.
(13) L. Ghosez, R. Montaigne et P. Mollet, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 135.
(14) R. Montaigne et L. Ghosez, *Ang. Chem. Int. Ed.*, 7, 1968, p. 221.
(15) J. C. Martin, P. G. Gott, W. V. Goodlett et R. H. Hasek, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 4175.
(16) P. G. Gott, *Chem. Abst.*, 64, 1966, p. 6523 *f*.
(17) M. Bertrand, R. Maurin et J. L. Gras, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 417.

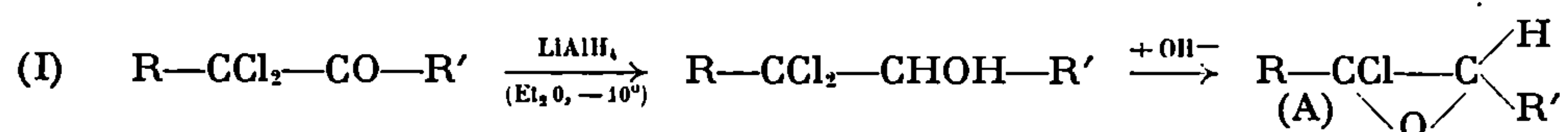
(*Laboratoire de Synthèse,*
Structure et Réactivité des systèmes contraints
de la Faculté des Sciences
de Marseille, associé au C.N.R.S.,
place Victor-Hugo,
13-*Marseille*, 3e, *Bouches-du-Rhône*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Fluoroépoxydes : préparation et transposition analysées par R. M. N. de* ^{1}H *et* ^{19}F. Note (*) de MM. **Martial Atlani** et **Jacques Leroy**, présentée par M. Henri Normant.

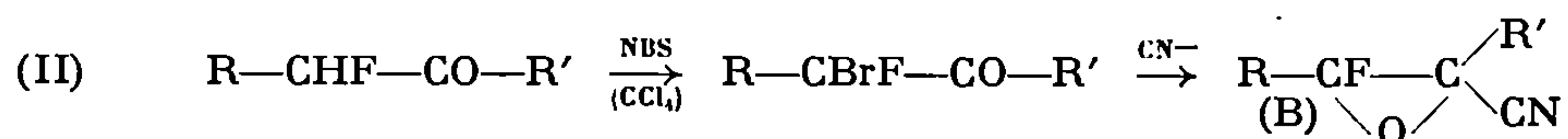
L'action de la soude sur les alcools gemfluorobromés — eux-mêmes obtenus par réduction des cétones fluorobromées par $LiAlH_4$ — conduit aux fluoroépoxydes escomptés, qui sont des composés nouveaux. La transposition thermique a conduit à celle des fluorocétones qui correspond à une migration de fluor.

Les fluoroépoxydes, non connus jusqu'ici, se situent au point de convergence de deux types de recherches menées au laboratoire sur les composés bifonctionnels.

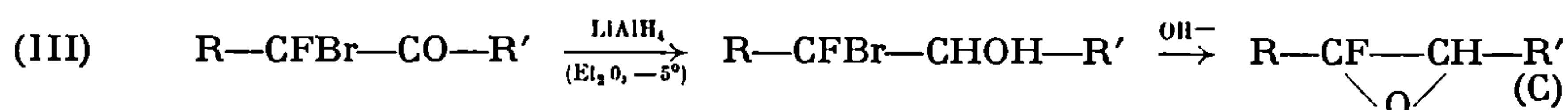
— D'une part, il a été mis au point au laboratoire une méthode de préparation des chloroépoxydes à partir des gemdichloroalcools, eux-mêmes obtenus par réduction des gemdichlorocarbonyles ([1]) :



— D'autre part, l'un d'entre nous ([2]) a mis au point une méthode de bromation en gem d'une cétone fluorée, par le N-bromosuccinimide (NBS). Le fluorobromocarbonyle obtenu conduit aisément au fluoroépoxynitrile par action de CN^-. Ceux-ci sont extrêmement stables ([2]) :

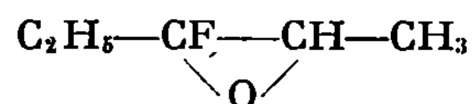


L'application de la méthode utilisée en (I) aux fluorobromocarbonyles obtenus en (II) devait pouvoir conduire aux fluoroépoxydes. Tel est effectivement le cas :



Pareillement aux chloroépoxydes (A) et contrairement aux fluoroépoxynitriles (B), les fluoroépoxydes (C) sont peu stables.

Préparation des époxydes 1 cis *et* trans

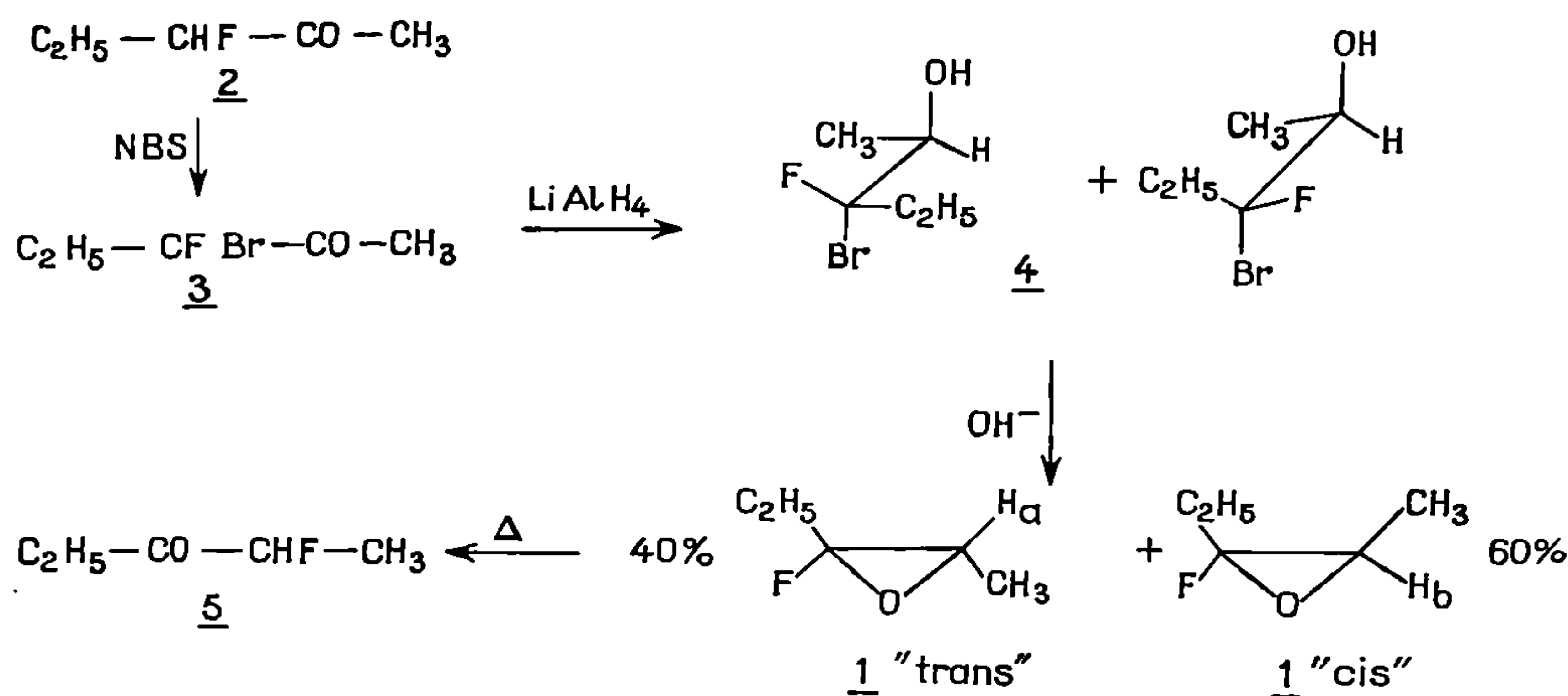


à partir de la fluoro-3 *pentanone*-2, 2. — 20 g de cétone 2 ([3]) sont traités par le NBS et fournissent ([2]) 21 g de fluoro-3 bromo-3 pentanone-2, 3. La réduction par $LiAlH_4$ (0,4 mole par mole de cétone) conduit à 10 g du mélange d'alcools diastéréoisomères 4 fluoro-3 bromo-3 pentanol-2, dans une proportion relative de 3/2 sans qu'on puisse savoir pour le moment lequel des diastéréoisomères est le plus abondant. Le traitement par un équivalent de potasse aqueuse conduit au mélange des deux fluoro-

époxydes 1 *cis* et *trans* escomptés dans la proportion de 3/2 (estimation par résonance magnétique nucléaire R. M. N.).

Leurs spectres de R. M. N., tant du fluor que du proton, sont caractéristiques et font clairement ressortir les constantes de couplage des protons avec le fluor. L'un des isomères laisse apparaître des constantes de couplage entre F et CH_3 plus importantes que l'autre; par analogie avec ce qui était obtenu dans le cas des fluoroépoxynitriles correspondants [réaction (II)] dont les configurations étaient fixées grâce aux moments dipolaires ([2]), nous attribuerons à cet isomère une structure où F et CH_3 sont en *trans* de part et d'autre du pont époxyde; considérant l'orientation de F et H au pied du pont d'époxyde, nous nommerons cet époxyde fluoré : 1 *cis*. C'est le plus abondant des deux, ce qui fixe la proportion d'alcools diastéréoisomères 4 obtenus par réduction de la cétone 3. Le spectre infrarouge de 1 montre l'absence de bandes dues à OH ou à C=O.

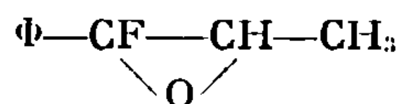
La distillation de 1 conduit directement à la cétone 5 ($É_{760}$ 73°) qui est la fluoro-2 pentanone-3, ce qui se voit immédiatement par l'analyse des spectres de R. M. N. du fluor et du proton. On a donc eu transposition thermique avec migration du fluor. L'analyse élémentaire de la cétone 5 est correcte et son spectre infrarouge significatif ($\nu_{C=O}$: 1730 cm^{-1}).



Données de R. M. N.

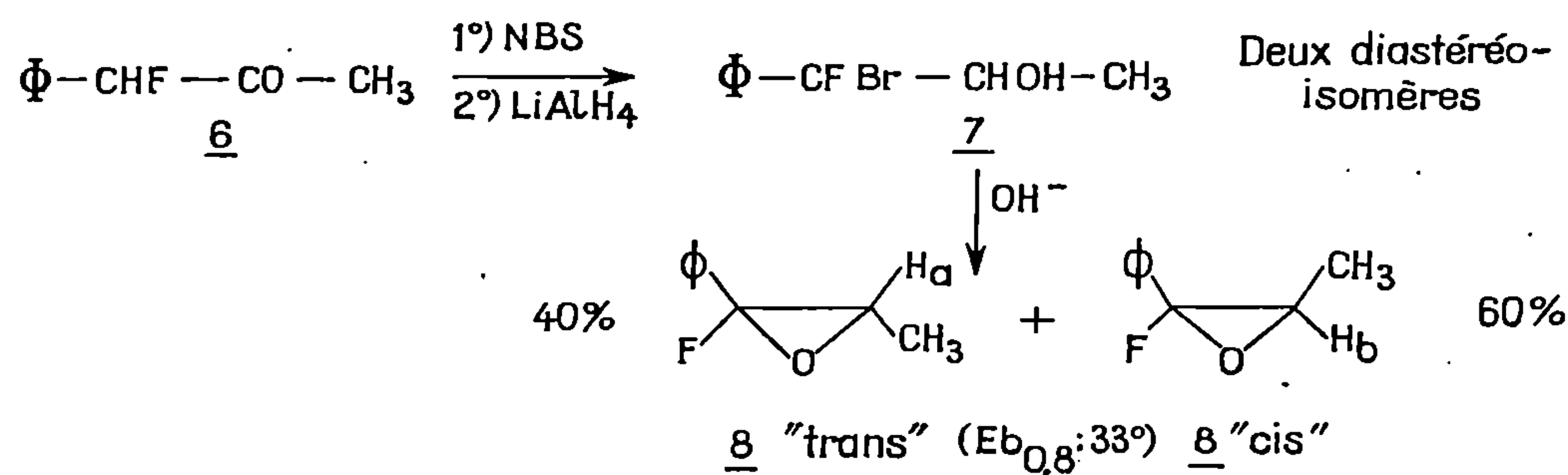
	1 *trans.*	1 *cis.*
	J_{FCH_3} : imperceptible	J_{FCH_3} = 2,4 Hz
	J_{FH_a} = 1,8 Hz	J_{FH_b} = 0
Proton :	δ_{H_a} = 2,87.10^{-6}	δ_{H_b} = 3,22.10^{-6}
Fluor :	Φ = 144.10^{-6}	Φ = 132.10^{-6}

Préparation des époxydes 8 cis *et* trans



*à partir de la fluoro-*1 *phényl-*1 *propanone-*2, 6. — Par la même méthode que précédemment, on a préparé 3 g d'alcools diastéréoisomères (phényl-1

fluoro-1, bromo-1, propanol-2, 7) à partir de 4,5 g de cétone 6 synthétisée selon la méthode générale déjà décrite ([3]). Ce mélange de diastéréoisomères obtenus dans les proportions de 3/2, est relativement pur; il n'est pas distillé mais traité tel quel par un équivalent de potasse éthanolique à 10 % et conduit au mélange d'époxydes 8 attendus, dans les proportions relatives de 3/2. Le solvant (CCl_4) est chassé sous pression partielle (15 mm de mercure) et les époxydes sont distillés. Leur distillation sous 0,8 mm à 33°C conduit au mélange des deux époxydes purs (1,5 g). L'analyse élémentaire de 8 est bonne et les spectres de R. M. N. de F et H correspondent à ce qui est attendu : Ces deux méthodes concordantes permettent d'estimer la proportion des deux époxydes, tandis que le spectre infrarouge montre l'absence des vibrations dues à OH ou à C=O.



Données de R. M. N.

		8 trans.	*8 cis.*
		$J_{FCH_3} = 0$	$J_{FCH_3} = 2,5$ Hz.
		$J_{FH_a} = 2,2$ Hz	$J_{FH_b} = 1,8$ Hz
Protons		$\delta_{CH_3} = 1,50.10^{-6}$	$\delta_{CH_3} = 1,04.10^{-6}$
		$\delta_{H_a} = 3,06.10^{-6}$	$\delta_{H_b} = 3,58.10^{-6}$
Fluor	:	$\Phi = 146.10^{-6}$	$\Phi = 122.10^{-6}$

Les spectres infrarouge et R. M. N. sont pris dans le solvant tétrachlorure de carbone. Références internes : $CFCl_3$ pour la R. M. N. du fluor ($\Phi = 0$) sur appareil « Jéol » G 60 H et Si $(CH_3)_4$ pour la R. M. N. du proton, ($\delta = 0$) sur appareil « Varian » A 60.

MM. Jean Cantacuzène et Réza Nouri-Bimorghi nous ont incités à entreprendre ce travail et en ont suivi la réalisation.

(*) Séance du 7 juillet 1979.

([1]) A. Kirrmann et R. Nouri-Bimorghi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3213.
([2]) J. Cantacuzène, M. Atlani et J. Anibie, *Tetrahedron Letters*, 19, 1968, p. 2335.
([3]) J. Cantacuzène et D. Ricard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1587.

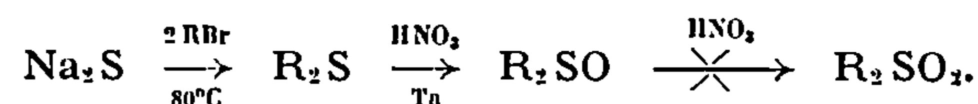
(*Laboratoire de Chimie de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels,
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des sulfoxydes aliphatiques symétriques linéaires par oxydation nitrique des sulfures correspondants.* Note (*) de M. **Guy Laurence**, présentée par M. Henri Normant.

Les sulfoxydes aliphatiques insolubles dans l'eau ont été préparés en vue de leur utilisation en extraction liquide-liquide des sels métalliques. La synthèse proposée met en œuvre l'oxydation du sulfure par l'acide nitrique commercial; cette méthode, simple et efficace, conduit à de bons rendements. Les moments dipolaires, grandeurs intéressantes dans le domaine de l'extraction liquide-liquide, ont été mesurés.

Les sulfoxydes aliphatiques symétriques de formule générale R_2SO ont des propriétés intéressantes dans le domaine de l'extraction liquide-liquide des sels métalliques ([1]). On peut en particulier envisager leur emploi pour la purification du nitrate d'uranyle en milieu actif, car ils auraient l'avantage de donner des produits de dégradation simples, ce qui n'est pas le cas pour le solvant employé à l'heure actuelle, le phosphate de tributyle. Cet éventuel emploi industriel nous a conduit à chercher un mode de préparation facilement utilisable pour de grandes quantités de produit, ce qui suppose une synthèse relativement simple ne faisant intervenir que des produits commerciaux bon marché; notre choix s'est finalement porté sur l'oxydation du di-sulfure correspondant par l'acide nitrique concentré.

Les conditions d'oxydation doivent être suffisamment douces et sélectives afin de ne pas obtenir la sulfone :



$$Na_2S \xrightarrow[80°C]{2\,RBr} R_2S \xrightarrow[Ta]{HNO_3} R_2SO \xrightarrow{HNO_3}\!\!\!\!\!\!\!\!\times\;\; R_2SO_2.$$

Nous avons préparé les sulfoxydes symétriques à chaînes carbonées linéaires, du di-*n*-amylsulfoxyde au di-*n*-décylsulfoxyde.

Synthèse des sulfures. — La méthode employée est dérivée de celle décrite par Wissinger ([2]) : on opère une substitution nucléophile de Na_2S sur le bromo alcane; la réaction est menée dans l'éthanol chauffé au reflux dans lequel on dissout une mole de sulfure de sodium anhydre; deux moles de bromure sont ajoutées goutte à goutte, et le mélange est laissé au reflux une vingtaine d'heures. Le mode opératoire est décrit en détails dans la bibliographie pour le di-*n*-hexylsulfure ([3]). Les rendements varient entre 60 et 80 %. Le rendement pourrait être amélioré en opérant dans un solvant dipolaire aprotique (HMPT, DMSO par exemple) qui aurait en outre l'avantage d'accélérer considérablement la cinétique, mais le prix de revient de la préparation se trouverait considérablement augmenté.

Les sulfures obtenus peuvent être purifiés par distillation sous vide. Cependant, l'expérience nous a prouvé que cette purification n'était pas indispensable pour la suite de la synthèse : le passage au sulfoxyde peut être fait sur le sulfure brut sans que les rendements soient affectés; le bromure n'ayant pas réagi est simplement éliminé lors de la recristallisation.

Oxydation des sulfures en sulfoxydes. — L'éventualité d'une préparation industrielle interdit l'emploi d'oxydants couramment utilisés au laboratoire dans ce type de réactions, les peroxydes ou les peracides (eau oxygénée, acide perbenzoïque, périodate de sodium, etc.) en raison des risques d'explosion et de leur prix trop élevé. Des petites quantités de sulfoxydes furent néanmoins préparées par oxydation du sulfure par l'acide peroxyparanitrobenzoïque en suspension dans le toluène, d'après un mode opératoire déjà décrit (4).

Malgré de bons rendements (70 à 80 %) cette méthode fut abandonnée au profit de l'oxydation par l'acide nitrique qui, outre sa simplicité, permet d'obtenir de grandes quantités de sulfoxyde avec un excellent rendement en un temps de manipulation beaucoup plus réduit.

L'examen des spectres infrarouges des produits obtenus nous a confirmé l'absence totale de sulfone.

Le mode opératoire est le suivant : au sulfure agité, on ajoute avec précautions, à température ambiante, un excès d'acide nitrique de densité 1,32 (environ 11 fois molaire). L'agitation est maintenue quelques heures. La couche supérieure huileuse de sulfoxyde est séparée. On lave par l'eau alcaline : au bout de deux ou trois lavages le sulfoxyde précipite sous forme de cristaux blancs. Il est alors lavé à l'eau jusqu'à neutralité et recristallisé dans l'éther de pétrole ou dans un mélange benzène-cyclohexane. Les rendements de l'oxydation sont toujours supérieurs à 90 %.

Cette synthèse permet de préparer en très peu de temps d'importantes quantités de sulfoxydes à partir du bromure correspondant avec le minimum de manipulations et de surveillance.

Les sulfoxydes sont des corps cristallisés blancs, insolubles dans l'eau, pratiquement insolubles dans les solvants paraffiniques; ils sont solubles dans le benzène et les solvants chlorés. Les températures de fusion sont données dans le tableau.

Leur résistance chimique à l'acide nitrique est bonne : nous n'avons constaté aucune trace de sulfone après les avoir laissés en contact pendant plusieurs semaines avec HNO_3 concentré, ce qui est très important s'ils sont utilisés comme solvants d'extraction du nitrate d'uranyle (1).

La bande de vibration de valence de la liaison S—O apparaît à 1020 cm^{-1} pour les spectres infrarouges réalisés sur produits solides dans KBr. Cette bande est dédoublée pour les termes les plus élevés (à partir du di-*n*-octylsulfoxyde).

TABLEAU.

Sulfoxyde.	Formule brute.	Température de fusion (°C).	Moment dipolaire (debye).	Solvant de recristallisation.	Rendement % par rapport au bromure.
di-*n*-					
amylsulfoxyde...	$C_{10}H_{22}SO$	60	4,41 ± 0,04	Benzène-cyclohexane	72
hexylsulfoxyde...	$C_{12}H_{26}SO$	60	4,03 ± 0,04	» »	69
heptylsulfoxyde...	$C_{14}H_{30}SO$	70	3,71 ± 0,04	» »	70
octylsulfoxyde...	$C_{16}H_{34}SO$	71	3,93 ± 0,04	» »	68
nonylsulfoxyde...	$C_{18}H_{38}SO$	82	4,03 ± 0,05	Éther de pétrole	60
décylsulfoxyde...	$C_{20}H_{42}SO$	83	4,0 ± 0,1	» »	54

MOMENTS DIPOLAIRES. — Le moment dipolaire de ces molécules est une grandeur physicochimique intéressante à connaître. En effet, l'aptitude de ces composés à donner des complexes avec les sels métalliques est liée à la nature polaire de la liaison S—O. Les moments dipolaires ont été mesurés dans le benzène, les sulfoxydes n'étant pas solubles dans le cyclohexane, solvant habituellement utilisé pour ce genre de mesures. Les résultats figurent dans le tableau. La précision sur chaque résultat est de 1 %, sauf en ce qui concerne le di-*n*-décylsulfoxyde (peu soluble dans le benzène, la précision n'est alors que de 3 %).

Le moment dipolaire de ces molécules est relativement élevé, puisqu'il est voisin de 4 debyes; il passe par un minimum pour le di-*n*-heptylsulfoxyde et se stabilise pour les sulfoxydes les plus lourds. Nos résultats sont en accord avec ceux publiés récemment pour les premiers termes de la série des sulfoxydes [5].

(*) Séance du 21 juillet 1969.

(1) G. LAURENCE, *Thèse 3e cycle*, Paris, juin 1969.
(2) C. WISSINGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 48, 1887, p. 109.
(3) A. H. BLATT, *Organic Synthese*, Coll. vol. 11, 1947, p. 548.
(4) C. G. OVERBERGER et R. W. CUMMINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 4259.
(5) G. ROBINET, J.-P. FAYET, J.-F. LABARRE et P. MAURET, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 459.

(*Laboratoire de Génie chimique,
École Nationale Supérieure
de Chimie,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction par l'alcool et le sodium de l'oxime de l'aldéhyde crotonique.* Note (*) de MM. **Charles Glacet**, **Guy Ricart** et **Daniel Couturier**, présentée par M. Henri Normant.

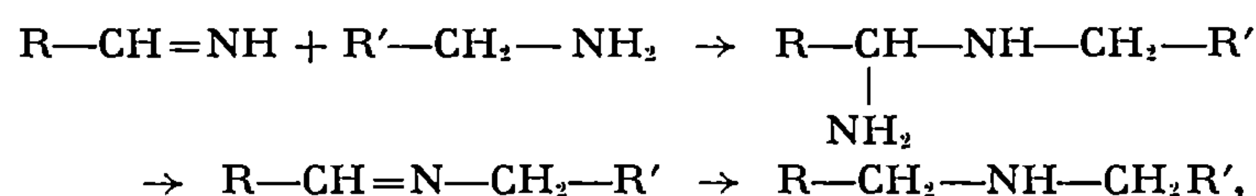
La réduction par l'alcool et le sodium de l'oxime de l'aldéhyde crotonique fournit un mélange d'amines primaires et secondaires, saturées ou éthyléniques. La proportion des constituants de ce mélange dépend largement des conditions expérimentales.

On possède peu de renseignements sur la réduction par l'alcool et le sodium des oximes de dérivés carbonylés α-éthyléniques.

En étudiant la réduction par l'alcool et le sodium de l'oxime de l'aldéhyde crotonique, nous nous proposions de déterminer les proportions de butylamine et de crotylamine, puis de rechercher quels sont les facteurs qui favorisent la formation de l'une ou de l'autre de ces amines. Dans les conditions où nous opérons la crotylamine n'est pas hydrogénée; la formation de la butylaminene s'effectue donc pas par l'intermédiaire de la crotylamine.

En réalité la réaction est complexe et fournit cinq produits organiques principaux : la crotylamine, la butylamine, la dicrotylamine, la crotylbutylamine et la dibutylamine. La chromatographie en phase vapeur décèle encore deux autres produits en très faible proportion; comme l'hydrogénation catalytique du mélange d'amines primaires ne fournit que de la butylamine, tandis que les amines secondaires sont transformées en dibutylamine, il est probable que les deux produits non identifiés sont des crotylamines forme *cis* qui proviennent de la faible proportion de forme *cis* que contient l'aldéhyde crotonique.

La présence de quantités importantes d'amines secondaires nous a surpris. Si l'on admet que les bases secondaires se forment suivant le mécanisme proposé par von Braün ([1]), Winans et Adkins ([2]) :



$$\mathrm{R{-}CH{=}NH + R'{-}CH_2{-}NH_2 \rightarrow R{-}\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}{-}NH{-}CH_2{-}R'}$$
$$\mathrm{\rightarrow R{-}CH{=}N{-}CH_2{-}R' \rightarrow R{-}CH_2{-}NH{-}CH_2R'},$$

mécanisme qui suppose l'addition d'une amine non tertiaire à une imine, cette réaction devrait être défavorisée en milieu basique (C_2H_5ONa). Il semble donc que la quantité importance d'éthanol facilite cette addition catalysée par les acides; on constate d'ailleurs que lorsque l'on ajoute l'oxime en solution alcoolique au sodium baignant dans un volume de cyclohexane double de celui de l'alcool, le rapport du nombre de molécules

d'amines secondaires au nombre de molécules d'amines primaires passe de 0,8 à 0,06.

La proportion d'amines secondaires augmente considérablement lorsque la réduction est effectuée plus lentement dans l'alcool entre 40 et 50°; le rapport précédemment cité passe de 0,8 à 3,4. Il est probable que la réduction plus lente de l'imine favorise la formation de la diamine géminée.

Même en utilisant dix atomes de sodium par mole d'oxime il reste un peu d'oxime non transformée. La quantité d'ammoniac, piégé et identifié, est très supérieure à celle qui résulte de la formation d'amine secondaire; la réaction s'accompagne donc d'une hydrogénolyse importante de la fonction azotée; on constate d'ailleurs que les amines recueillies ne représentent que 65 % de l'oxime transformée.

Nous indiquons ci-après les bilans de trois hydrogénations. La première (A) a été réalisée dans 1150 ml d'alcool à l'ébullition à l'aide de 5 atomes de sodium; la seconde (B) en utilisant les mêmes quantités de réactifs mais en maintenant la température entre 40 et 50°; pour effectuer la dernière (C) on a ajouté l'oxime en solution dans 900 ml d'alcool à 7,5 atomes de sodium baignant dans 1800 ml de cyclohexane bouillant. Ces trois essais ont été effectués à partir de 0,5 mole d'oxime; les quantités de produits sont indiqués en moles.

	Oxime transf.	NH_3.	$C_4H_9NH_2$.	$C_4H_7NH_2$.	$(C_4H_9)_2NH$.	$C_4H_9\backslash C_4H_7/NH$.	$(C_4H_7)_2NH$.
(A).......	0,442	0,202	0,037	0,071	0,040	0,047	Σ
(B).......	–	0,144	0,018	0,021	0,014	0,064	0,054
(C).......	–	–	0,191	0,042	0,005	0,011	Σ

L'ammoniac distillé est piégé à l'état de chlorure d'ammonium identifié par son spectre de rayons X; il est dosé à l'état de cobaltinitrite double d'ammonium et de sodium.

Les amines sont séparées par distillation en un mélange d'amines primaires et un mélange d'amines secondaires. Les constituants de ces mélanges sont dosés et séparés par chromatographie en phase gaz sur colonne de « Carbowax 20 M » contenant 7 % de potasse; le résultat du dosage est contrôlé par l'indice d'hydrogène. Les produits purs sont identifiés par comparaison de leurs spectres infrarouge et de R. M. N. avec ceux d'échantillons authentiques, par leurs constantes physiques, le dosage d'azote, l'hydrogénation des amines éthyléniques en amines saturées et généralement par les picrates.

La préparation de l'oxime de l'aldéhyde crotonique [(3), (4)] est nettement améliorée (Rdt 87 %) si l'on effectue l'addition de l'aldéhyde crotonique à une solution aqueuse de chlorhydrate d'hydroxylamine refroidie entre — 2 et 0°; le pH de cette solution est maintenu entre 4 et 7 par addition de bicarbonate de sodium. On filtre à froid l'oxime forme

anti (23 %), puis distille la forme syn. : $É_{1,7}$ 43° [(4) indique $É_{7}$ 43°] avec un rendement de 64 %. La forme syn se transforme lentement en forme anti qui se conserve bien en chambre froide.

(*) Séance du 21 juillet 1969.

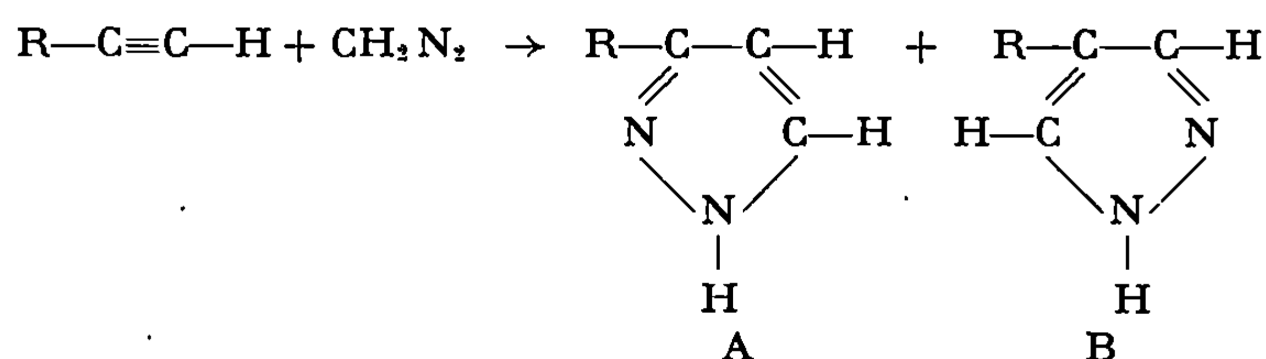
(1) J. von Braün, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 56, 1923, p. 1988.
(2) C. F. Winans et H. Adkins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 1932, p. 308.
(3) T. Schindler, *Monatsch. Chem.*, 12, 1891, p. 40.
(4) M. Gouge, *Comptes rendus*, 223, 1947, p. 700.

(*Laboratoire de Chimie organique I,*
Faculté des Sciences,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Distribution,*
Nord.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Double sens d'addition du diazométhane sur les alcools α-acétyléniques.* Note (*) de MM. **Jean Bastide** et **Jean Lematre**, présentée par M. Henri Normant.

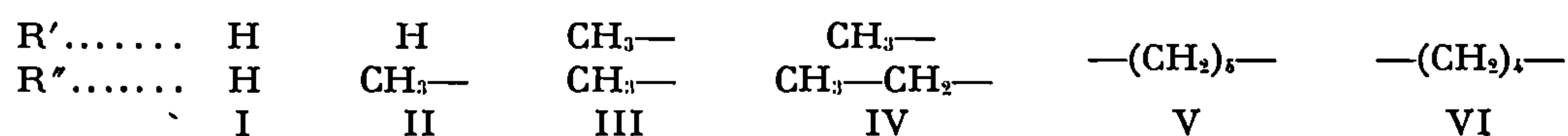
La cycloaddition du diazométhane sur les alcools α-acétyléniques vrais conduit à deux séries de pyrazoles isomères dont les proportions varient en fonction des substitutions. L'introduction de substituants alkyles sur le carbone portant la fonction alcool augmente la proportion de pyrazoles substitués en position 4. La liaison hydrogène entre l'hydroxyle et la triple liaison peut être considérée comme l'une des causes de cette variation. Les résultats obtenus après blocage de l'hydroxyle par un radical tétrahydropyranyle semblent confirmer cette hypothèse.

Deux pyrazoles isomères peuvent être obtenus théoriquement par cycloaddition dipolaire 1.3 du diazométhane sur les composés acétyléniques :



La cycloaddition de diazoalkanes sur les éthynylcarbinols a fait l'objet de peu de travaux. Jones (1) et Mugnaini (2) ont observé que l'action du diazométhane sur l'alcool propargylique conduisait à un mélange de pyrazoles substitués en 3 (5) de type A (50 %) et substitués en 4 de type B (3 %). Bettinetti (3) a étudié l'action du diphényl diazométhane sur l'éthynylcyclohexanol, il obtient exclusivement le dérivé du type A; de même, Day (4) par action du diazo-2-propane sur le méthyl-3 hydroxy-3 butyne-1 obtient l'isomère de type A.

Nous avons étudié l'action du diazométhane en solution éthérée sur les éthynyl-carbinols suivants :



R'.......	H	H	CH_3—	CH_3—	—$(CH_2)_5$—	—$(CH_2)_4$—
R''.......	H	CH_3—	CH_3—	CH_3—CH_2—		
	I	II	III	IV	V	VI

La réaction se fait en 48 h à température ambiante.

L'analyse de la réaction est effectuée par dosage du mélange brut en R. M. N. et séparation des différents constituants par chromatographie sur colonne de silice. Nous avons obtenu les résultats du tableau I.

L'identification des pyrazoles obtenus est faite par analyse centésimale, spectroscopie infrarouge et R. M. N.

TABLEAU I.

Acétyléniques.	Rdt (%).	F (°C).	Rdt (%).	F (°C).
I	94	([1]), ([2])	6	([1]), ([2])
II	80	liq.	20	liq.
III	65	88	35	124
IV	65	84	35	98
V	54	94	46	125
VI	53	88	47	liq.

Les spectres infrarouges de ces pyrazoles présentent toutes les bandes de vibration ν_{OH} à 3 595 cm^{-1} et ν_{N-H} à 3 460 cm^{-1} en solution chloroformique.

Les pyrazoles substitués en -3 (5) (type A) présentent en R. M. N. un doublet à 6,08-6,15 δ attribué aux protons en 4 avec une constante de couplage $J_{H_3-H_4} = 2$ Hz. Les pyrazoles substitués en 4 (type B) présentent un seul pic entre 7,46 et 7,5 δ attribué aux protons 3 et 5 magnétiquement équivalents ([5]).

Les résultats obtenus indiquent que l'introduction de groupements alkyles en α de la triple liaison favorise l'obtention du pyrazole substitué en 4; ceci semble en contradiction avec les théories selon lesquelles les facteurs stériques jouent un rôle déterminant dans ce type de réaction dipolaire 1,3 [([6]), ([7])]. Il est vrai que le diazométhane doit être peu sensible aux effets stériques; cependant nous avons observé que dans le cas de la réaction de ce dipole 1.3 avec le tertiobutyl-acétylène nous obtenions uniquement le tertiobutyl-3 (5) pyrazole (R. M. N. : doublet à 7,5 δ pour H_3 et doublet à 6,1 δ pour H_4). Ce résultat semble en faveur de l'influence des facteurs stériques, les effets électroniques devant normalement favoriser l'obtention du pyrazole substitué en 4.

Les résultats contradictoires obtenus avec les alcools acétyléniques pourraient s'expliquer par la très faible variation d'encombrement stérique, apporté par l'introduction de groupements méthyles, sur la triple liaison. En effet, on peut penser que le groupement hydroxyle grâce à la liaison hydrogène ([8]) qu'il forme avec la triple liaison apporte déjà un encombrement très important. Les groupements alkyles n'interviendraient alors que par leurs effets inductifs (favorisant la formation du pyrazole substitué en 4); leur effet stérique serait faible. Il est possible aussi que la liaison hydrogène modifie la répartition électronique de la triple liaison, cette modification étant liée à la force de la liaison hydrogène variable

avec la nature du groupement alcool (primaire, secondaire, tertiaire). Afin d'étudier le rôle de cette liaison hydrogène, nous avons bloqué la fonction hydroxyle par un dérivé tétrahydropyranyle et étudié l'action du diazométhane sur trois de ces composés (Tableau II).

Tableau II.

R′R″C(OPyr)—C≡C—H	R′R″C(OPyr)—C=C(H)—CH=N—NH (pyrazole N—H, C—H)	R′R″C(OPyr)—C=C(H)—N=CH—NH (pyrazole H—C, N)
R′ = R″ = H (%)	74	26
R′ = CH_3 R″ = H (%)	79	21
R″ = R′ = CH_3 (%)	80	20

On obtient ici une très légère augmentation du pourcentage du pyrazole substitué en -3 (5) lorsque l'on passe du dérivé alcool primaire, au secondaire et au tertiaire. L'introduction des groupements alkyle modifie à la fois les facteurs stériques et électroniques et ainsi l'effet global sur la réaction est faible. On voit donc que la liaison hydrogène entre l'hydroxyle et la triple liaison joue un rôle important dans cette réaction.

(*) Séance du 21 juillet 1969.

(1) R. G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 3994.
(2) E. Mugnaini et P. Grunanger, *Atti. Acad. Nazl. Lincei*, Rend. Classe sci. Fis. Mat. e nat., 14, 1953, p. 95.
(3) G. F. Bettinetti, G. Desmoni et P. Grunanger, *Gazz. chim. Ital.*, 94, 1964, p. 92.
(4) A. C. Day et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 1719.
(5) J. Elguero et R. Jacquier, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1242.
(6) R. Huisgen, *Angew. Chem.*, Internat. Edit., 2, 1963, p. 633.
(7) A. C. Day et R. N. Inwood, *J. Chem. Soc.*, (C), 1969, p. 1065.
(8) Y. Armand, *Thèse*, Grenoble, 1963.

(*G.R.A.S.P.A.N.V.*,
U. E. R. de Sciences Exactes et Naturelles de Perpignan,
B. P. n° 942, 66-*Perpignan*,
Pyrénées-Orientales.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Jets moléculaires supersoniques d'énergie comprise entre* 0,05 *et* 1 eV. Note (*) de MM. **Thomas Nenner**, **Roger Campargue** et Mlle **Madeleine Constant**, présentée par M. Francis Perrin.

Nous avons mesuré la distribution des vitesses dans des jets moléculaires supersoniques grâce aux temps de vol de molécules dans des états électroniques métastables. L'emploi de mélanges de gaz (jets dopés) permet d'atteindre, dans le cas de l'argon injecté dans la tuyère à la température ambiante, des énergies de l'ordre de l'électron-volt.

Pour mesurer la distribution des vitesses dans un jet moléculaire supersonique, nous utilisé, comme l'avaient déjà fait French et Locke ([1]), une méthode de temps de vol d'atomes ou de molécules dans un état excité de longue durée de vie.

Le générateur de jets moléculaires supersoniques, actuellement disponible dans le commerce, a déjà été décrit [([2]), ([3])]. Bien qu'utilisant des vitesses de pompage relativement faibles (45, 300 et 600 $l.s^{-1}$), il fournit

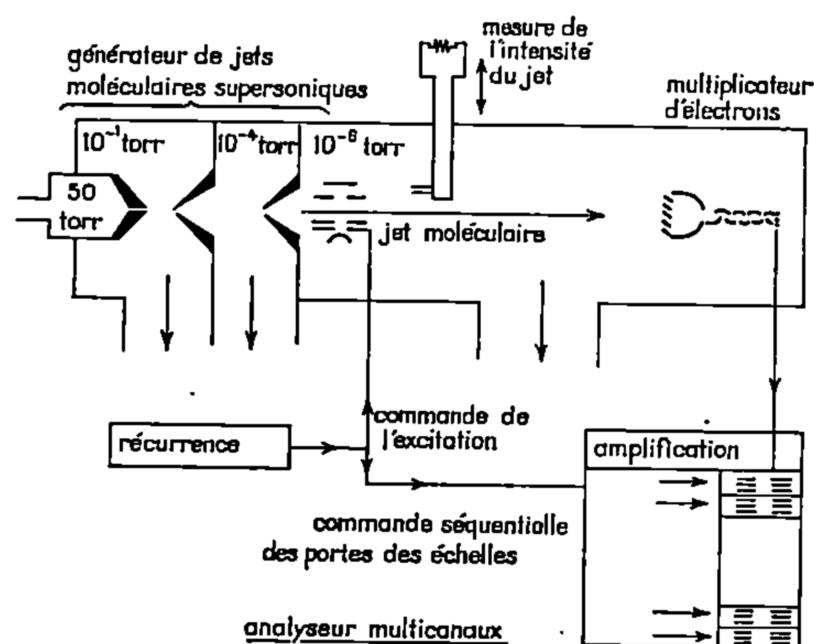


Fig. 1. — Dispositif expérimental.

des intensités élevées. A la température ambiante et avec un tube capillaire de 0,1 mm de diamètre servant de tuyère, nous avons mesuré $2,3.10^{19}$ molécules d'hydrogène, $3,4.10^{18}$ molécules d'azote, $2,1.10^{18}$ molécules d'argon, par seconde et par stéradian sur l'axe du jet. La distribution de vitesses est une autre caractéristique essentielle des jets moléculaires fournis par ce générateur.

Un canon à électrons fournit une lame d'électrons de 1 mm d'épaisseur coupant le jet à angle droit (*fig.* 1). Une grille permet la commande du

courant électronique et par suite la création de bouffées de particules excitées. La détection des espèces excitées formées se fait par éjection d'électrons sur le convertisseur d'un multiplicateur d'électrons situé à une distance L de la lame d'électrons : les molécules non excitées du jet n'ont qu'une énergie inférieure au travail de sortie du métal constituant le convertisseur du multiplicateur ce qui exclue leur détection. Les impulsions sortant du multiplicateur sont amplifiées et comptées dans un système

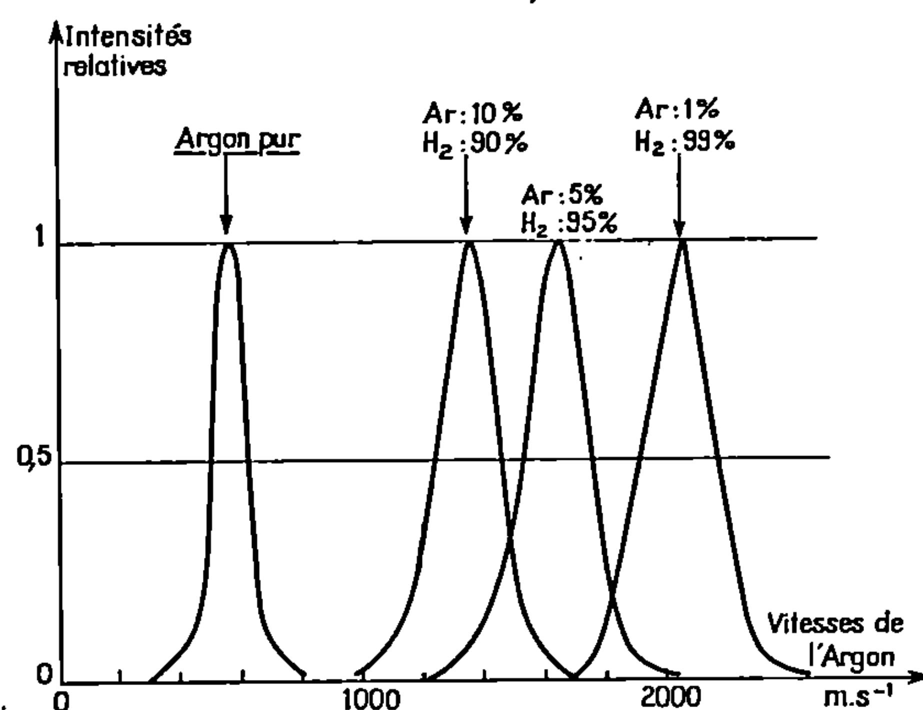


Fig. 2. — Accélération de l'argon par l'hydrogène.

à canaux multiples, qui permet une accumulation des signaux sur un grand nombre de bouffées, et par suite une amélioration du rapport signal sur bruit.

Nous avons mesuré les vitesses de jets produits à partir de mélanges binaires préparés par dilution d'un gaz lourd dans un gaz léger et pris à la température ambiante dans le réservoir. Lors de la formation du jet supersonique, il se produit un enrichissement et une accélération aérodynamique du gaz lourd [(3), (4), (5)]. Nous avons utilisé l'hydrogène comme gaz léger (vecteur) après avoir vérifié qu'un jet d'hydrogène pur ne donnait pas de signal au multiplicateur. En effet, lors du choc avec les électrons, les molécules d'hydrogène excitées dans l'état métastable $c^3\Pi_u$ subissent une déviation d'au moins 2°, ce qui est suffisante pour qu'elles manquent le multiplicateur. Avec une durée d'excitation de 2 μs et une longueur de vol de 300 mm, nous avons calculé que la déformation des courbes de distribution des vitesses due à la durée finie de l'excitation par rapport au temps de vol était faible (7).

La figure 2 représente l'accélération aérodynamique de l'argon par l'hydrogène. Dans le cas de l'argon pur, le nombre de Mach est égal à 8 (8).

Dans le cas des mélanges, la comparaison des vitesses les plus probables observées avec les valeurs théoriques est difficile du fait de la relaxation

incomplète des rotations de l'hydrogène lors de la formation du jet [(8), (9)]. L'énergie moyenne de l'argon dans le jet est

$$E = \frac{M_H}{M_m} \int_0^{T_0} C_{pm}\, dT,$$

où

T_0 représente la température du réservoir;
M_H la masse moléculaire du gaz lourd;
M_m la masse moléculaire moyenne du mélange;
C_{pm} la chaleur spécifique moyenne à pression constante.

Si nous admettons le gel des rotations et par conséquent une chaleur spécifique à pression constante pour l'hydrogène de (5/2) R, on peut dresser le tableau suivant :

Mélange en % d'argon	100.	10.	5.	1.
Vitesse expérimentale (m.s⁻¹)	560	1365	1660	2090
» théorique (m.s⁻¹)	560	1470	1790	2290
Vitesse théorique / Vitesse expérimentale	1	0,93	0,93	0,92
Énergie expérimentale (eV)	0,065	0,38	0,57	0,9

CONCLUSION. — Cette étude montre qu'avec ce type de générateur, il est non seulement possible d'obtenir des intensités élevées, mais aussi des jets moléculaires avec une distribution des vitesses étroite et une énergie atteignant 1 eV dans le cas de l'argon à température ambiante.

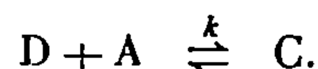
(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) J. B. FRENCH, J. W. LOCKE, *Rarefied Gaz Dynamics* (C. L. BRUNDIN, éd.), Academic Press, New York, 1967, vol. II, p. 1461.
(2) R. CAMPARGUE, *Rarefied Gaz Dynamics* (J. H. DE LEEUW, éd.), Academic Press, New York, 1966, vol. II, p. 279.
(3) R. CAMPARGUE, *Entropie*, 18, 1967, p. 55.
(4) N. ABUAF, J. B. ANDERSON, R. P. ANDRÈS, J. B. FENN et O. G. H. MARSDEN, *Science*, 155, 1967, p. 997.
(5) N. ABUAF, J. B. ANDERSON, R. P. ANDRÈS, J. B. FENN et D. R. MILLER, *Rarefied Gaz Dynamics* (C. L. BRUNDIN, éd.), Academic Press, New York, 1967, vol II, p. 1317.
(6) W. E. LAMB et R. C. RETHERFORD, *Phys. Rev.*, 79, 1950, p. 549.
(7) O. F. HAGENA et A. K. VARMA, *Rev. Scient. Instr.*, 39, 1968, p. 47.
(8) E. W. BECKER et W. HENKES, *Z. Physik*, 146, 1956, p. 320.
(9) R. CAMPARGUE, *The Chem. Soc.* (London), Spec. Publ. 1966, nº 20, p. 287, Academic Press, New York and London.

(*Service de Documentation du C. E. N. de Saclay*,
B. P. nº 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination, par spectroscopie infrarouge des grandeurs thermodynamiques des complexes formés entre quelques accepteurs de protons et trois silanols, en solution dans le tétrachlorure de carbone.* Note (*) de MM. **Marc Lindheimer**, **Jacques Rouvière**, Mlle **Arlette Monnier** et M. **Jean Salvinien**, présentée par M. Georges Champetier.

La mise en présence d'un donneur de protons D et d'un accepteur A en solution diluée dans un solvant inerte conduit à la formation d'un complexe moléculaire par liaison hydrogène, selon l'équilibre



$$D + A \overset{k}{\rightleftharpoons} C.$$

Nous avons étudié les complexes formés entre les triméthyl-, triéthyl- et triphényl-silanols d'une part et les accepteurs suivants : pyridine, méthyl-2-pyridine, quinoléine, acétone, cyclohexanone, méthyl-nonylcétone.

1. Détermination des constantes d'équilibre a une température. — Elle est basée sur la loi de Beer-Lambert, qui s'écrit

$$D = \log\frac{I_0}{I} = \varepsilon_c C l.$$

Si les solutions sont diluées, on peut montrer que la fraction molaire est proportionnelle à la concentration $x = aC$. La relation de Beer-Lambert devient

$$D = \varepsilon_c \frac{x}{a} l = \varepsilon_x x l.$$

Nous définissons ainsi un coefficient d'extinction moléculaire rapporté aux fractions molaires; c'est ce dernier que nous utilisons dans tous nos calculs.

La constante de l'équilibre envisagé s'écrit

$$k_x = \frac{x_c}{x_A x_D},$$

où x_c, x_A et x_D sont les fractions molaires du complexe, de l'accepteur et du donneur à l'équilibre. Soient x_D^0 et x_A^0 leurs fractions molaires au départ. Comme les solutions étudiées sont diluées,

$$k_x \simeq \frac{x_D^0 - x_D}{x_D[x_A^0 - (x_D^0 - x_D)]}.$$

Dans cette formule, la seule inconnue est x_D; elle se détermine à partir de la densité optique de la bande libre du donneur,

$$x_D = \frac{D}{\varepsilon_x^0 l}.$$

2. Variations des constantes d'équilibre avec la température. — A chaque température, la mesure de la densité optique permet la détermination des constantes, à condition de connaître ε_x^0. L'expérience nous ayant montré que ce coefficient variait avec la température, nous avons dû, dans une étude préliminaire, étudier ses variations. Elles sont représentées sur la figure 1 pour les triméthyl- et triéthyl-silanols, sur la figure 2 pour le triphénylsilanol.

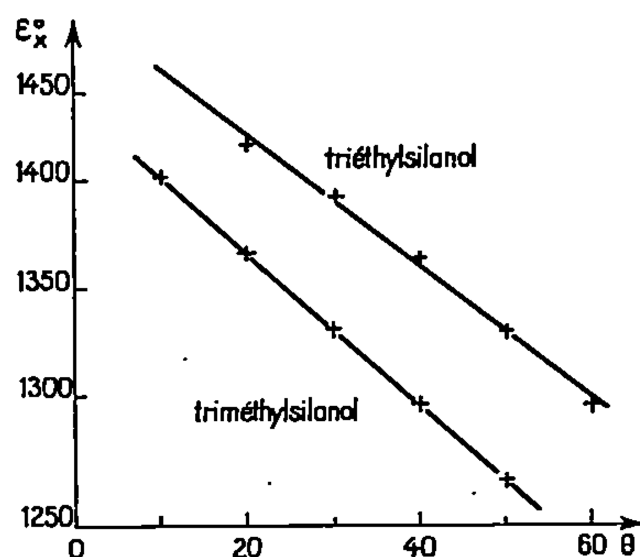


Fig. 1.

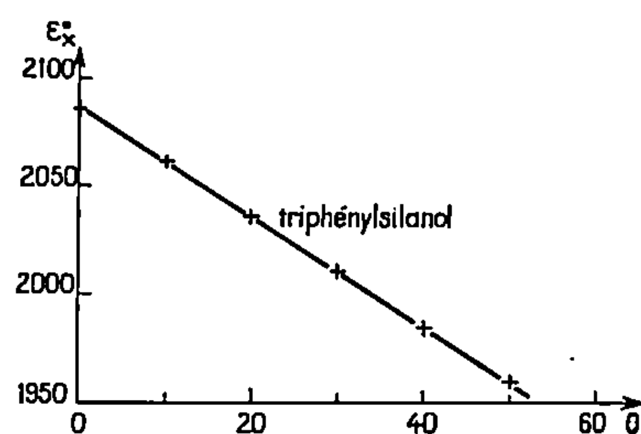


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation de ε_x^0 en fonction de la température pour les triéthyl- et triméthyls-ilanol.

Fig. 2. — Variation de ε_x^0 en fonction de la température pour le triphényl-silanol.

Nous avons pu ainsi déterminer les constantes d'équilibre, pour chaque complexe, à différentes températures. Ces résultats permettent d'atteindre les grandeurs thermodynamiques, dans l'état standard, relatives aux équilibres étudiés. En effet, quel que soit l'état de référence choisi, elles s'expriment en fonction de la constante d'équilibre par les relations

$$\Delta G^0 = -\mathrm{RT}\,\mathrm{Log}\,k_a, \tag{1}$$

$$\Delta H^0 = \mathrm{RT}^2 \frac{d\,\mathrm{Log}\,k_a}{d\mathrm{T}}, \tag{2}$$

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{\mathrm{T}}, \tag{3}$$

où ΔG^0, ΔH^0 et ΔS^0 sont les variations standards d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie de la réaction et k_a la constante d'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire exprimée en fonction des activités. En solution diluée, on peut admettre que $k_a \simeq k_x$.

Il faut noter que l'intégration de la relation (2) conduit à

$$\mathrm{Log}\,k_a = -\frac{\Delta H^0}{\mathrm{R}}\frac{1}{\mathrm{T}} + \mathrm{Cte},$$

à condition d'admettre que ΔH^0 est constant dans le domaine de températures considéré. Nos mesures ayant été faites entre 10 et 50°C, cette

approximation semble justifiée; les relations linéaires obtenues pour les variations de $\log k_x$ en fonction de 1/T le confirment. Nous avons déterminé les variations d'enthalpie ΔH^0 à partir des pentes de ces droites.

3. Résultats expérimentaux et interprétation. — Les fractions molaires en triméthyl- et triéthyl-silanols sont, pour tous les complexes, de l'ordre de $x_D^0 = 0{,}0005$ et, pour le triphényl-silanol, voisines de 0,0004; dans ces conditions expérimentales, l'autoassociation de ces silanols est

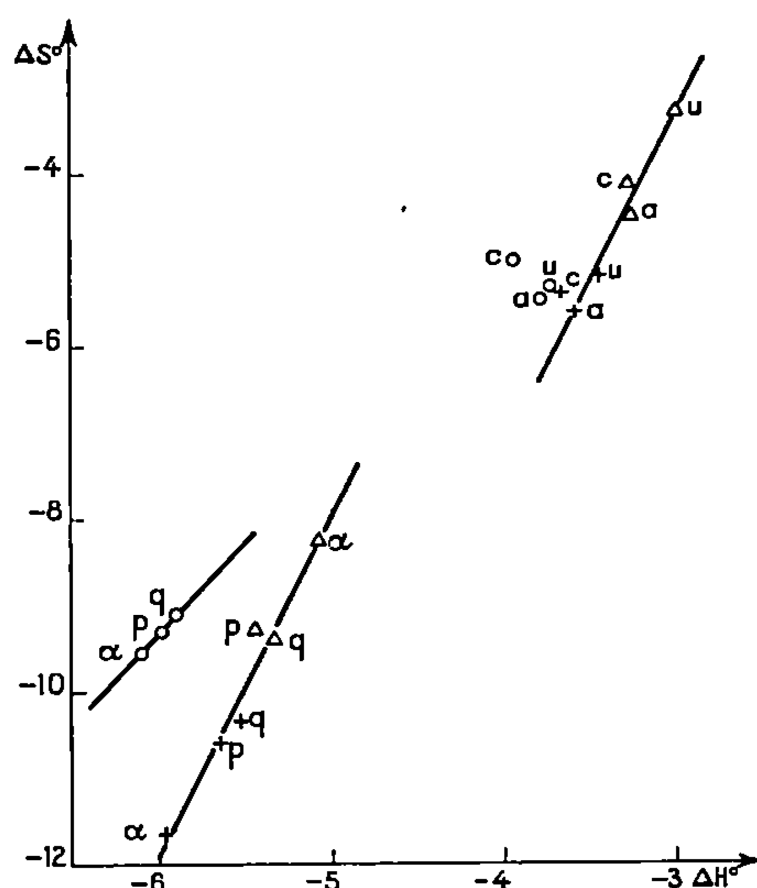


Fig. 3. — Variation des ΔS^0_{30} en fonction des ΔH^0.
△ triméthyl-silanol;
+ triéthyl-silanol;
O triphényl-silanol.
α, α-picoline; *p*, pyridine; *q*, quinoléine; *u*, undécanone; *a*, acétone; *c*, cyclohexanone.

négligeable. Les accepteurs ont été pris à des fractions molaires initiales de 0,01 pour la pyridine, l'α-picoline (méthyl-2-pyridine) et la quinoléine, de 0,05 pour l'acétone, la cyclohexanone et l'undécanone (méthyl-nonyl-cérone). Les différentes grandeurs caractéristiques des complexes étudiés sont résumées dans les tableaux suivants (ΔG^0 et ΔH^0 sont en kcal/mole et ΔS^0 en cal/mole) :

Pyridine.

	TMS.	TES.	TΦS.
ΔG^0_{30}...	—2,63	— 2,44	—3,16
ΔH^0....	—5,44	— 5,65	—5,98
ΔS^0_{30}...	—9,29	—10,59	—9,31

Acétone.

	TMS.	TES.	TΦS.
ΔG^0_{30}...	—1,88	—1,88	—2,13
ΔH^0....	—3,25	—3,58	—3,78
ΔS^0_{30}...	—4,52	—5,61	—5,45

α-Picoline.

	TMS.	TES.	TΦS.
ΔG^0_{30}...	—2,57	— 2,44	—3,20
ΔH^0....	—5,06	— 5,97	—6,10
ΔS^0_{30}...	—8,22	—11,65	—9,57

Cyclohexanone.

	TMS.	TES.	TΦS.
ΔG^0_{30}...	—2,02	—2,01	—2,42
ΔH^0....	—3,27	—3,65	—3,94
ΔS^0_{30}....	—4,13	—5,41	—5,02

Quinoléine.

	TMS.	TES.	TΦS.
ΔG^0_{30}...	—2,49	— 2,40	—3,15
ΔH^0....	—5,34	— 5,53	—5,91
ΔS^0_{30}...	—9,41	—10,33	—9,11

Undécanone.

	TMS.	TES.	TΦS.
ΔG^0_{32}...	—1,98	—1,85	—2,10
ΔH^0....	—2,98	—3,43	—3,72
ΔS^0_{30}...	—3,3	—5,2	—5,35

Ces résultats suggèrent un certain nombre de remarques :

a. avec les trois silanols, les cétones donnent des complexes plus faibles que les accepteurs du groupe de la pyridine;

b. les valeurs des constantes, donc des ΔG^0, sont plus élevées pour le triphényl-silanol que pour les triéthyl- et triméthyl-silanols; pour ces deux derniers, les valeurs obtenues sont sensiblement les mêmes;

c. à l'intérieur même des deux groupes d'accepteurs étudiés, nous comparons leurs basicités relatives; les dérivés pyridiniques sont, dans l'ordre de basicité décroissante : α-picoline, pyridine et quinoléine. Quant aux valeurs obtenues avec les cétones, elles confirment la plus grande basicité de la cyclohexanone par rapport à l'acétone et l'undécanone, quel que soit le silanol utilisé. La comparaison des comportements de l'acétone et de l'undécanone montre que ce sont deux accepteurs de force à peu près identique;

d. la figure 3 met en évidence des relations linéaires pour les variations des ΔS^0 en fonction des ΔH^0. Des droites se dessinent en effet pour les complexes formés entre :

— les accepteurs du type pyridine et le triphényl-silanol;

— ces mêmes accepteurs et les triéthyl- et triméthyl-silanols;

— les cétones et les triéthyl- et triméthyl-silanols.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(Laboratoire de Chimie physique,
Équipe associée au C. N. R. S. n° 168,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur une transition de la phase α du système lutétium-hydrogène.* Note (*) de MM. **Joseph N. Daou** et **Jacques Bonnet**, présentée par M. Georges Champetier.

A l'inverse des autres systèmes lanthanide trivalent-hydrogène, le système lutétium-hydrogène comporte à toute température une phase primaire, la phase α. A des températures suffisamment élevées, cette phase constitue une solution solide idéale, avec une concentration de saturation augmentant avec la température; aux températures inférieures à 170°C elle présente des caractéristiques différentes impliquant un comportement particulier de l'hydrogène dissous, la concentration maximale dans ce cas étant constante. Une hypothèse basée sur un changement du type de l'interstice occupé quand on fait varier la température rend compte des résultats fournis par l'étude de la résistivité; elle expliquerait d'une manière satisfaisante les singularités observées pour la phase α du système Lu-H comparée à la phase α des autres systèmes Ln (III)-H.

L'étude de la résistance électrique du système Lu-H a permis de reconnaître différentes phases et de déterminer avec précision les limites des domaines d'existence de ces diverses phases en fonction de la température [(1), (2)]. Dans le domaine des compositions inférieures à 2 at. H/at. Lu, que nous avons surtout étudié, s'observent, comme pour tous les systèmes lanthanide trivalent-hydrogène, les deux phases α et β.

La phase α peut être considérée comme une solution solide interstitielle d'atomes d'hydrogène dans le métal. Elle est caractérisée par un accroissement de la résistivité sans modification notable du réseau métallique. L'étude radiocristallographique montre, en effet, que les caractéristiques du réseau cristallin du fait de l'insertion des atomes d'hydrogène en phase α sont conservées : d'une part, la maille reste h. c. quoique se dilatant légèrement (2,1 % en volume pour 0,2 at. H/at. Lu) ; d'autre part, les coefficients moyens de dilatation thermique dans l'intervalle (25-550°C) sont pratiquement inchangés.

La phase β est un hydrure de formule idéale LuH_2 pour un solide parfait et aux températures pour lesquelles ce composé est stable. Elle se forme au refroidissement vers 170°C, au-delà de 0,2 at. H/at. Lu; sa résistivité à 25°C est environ sept fois plus faible que celle du métal (1). L'examen radiocristallographique indique pour la phase β la structure c. f. c. de paramètre $5{,}035 \pm 0{,}0015$ Å à la température ambiante, en bon accord avec la valeur 5,033 trouvée par Pebler et Wallace (3); l'expansion volumique du réseau quand on passe du métal au dihydrure est donc de 7 % environ.

Sur la figure 1 sont tracées les courbes thermiques de la résistance électrique pour six échantillons de teneur en hydrogène 0, 0,12, 0,20, 0,26, 0,40 et 0,56 at. H/at. Lu. Ces courbes ont une allure différente suivant qu'elles correspondent à des échantillons de composition inférieure à 0,2 at. H/at. Lu ou supérieure, l'échantillon contenant alors de la phase β.

Rappelons que dans les expériences dont les résultats sont reportés sur cette figure, l'hydruration a été effectuée de façon progressive à 550°C par action directe de l'hydrogène sur des échantillons massifs en forme de ruban. Les mesures en fonction de la température sont faites une fois

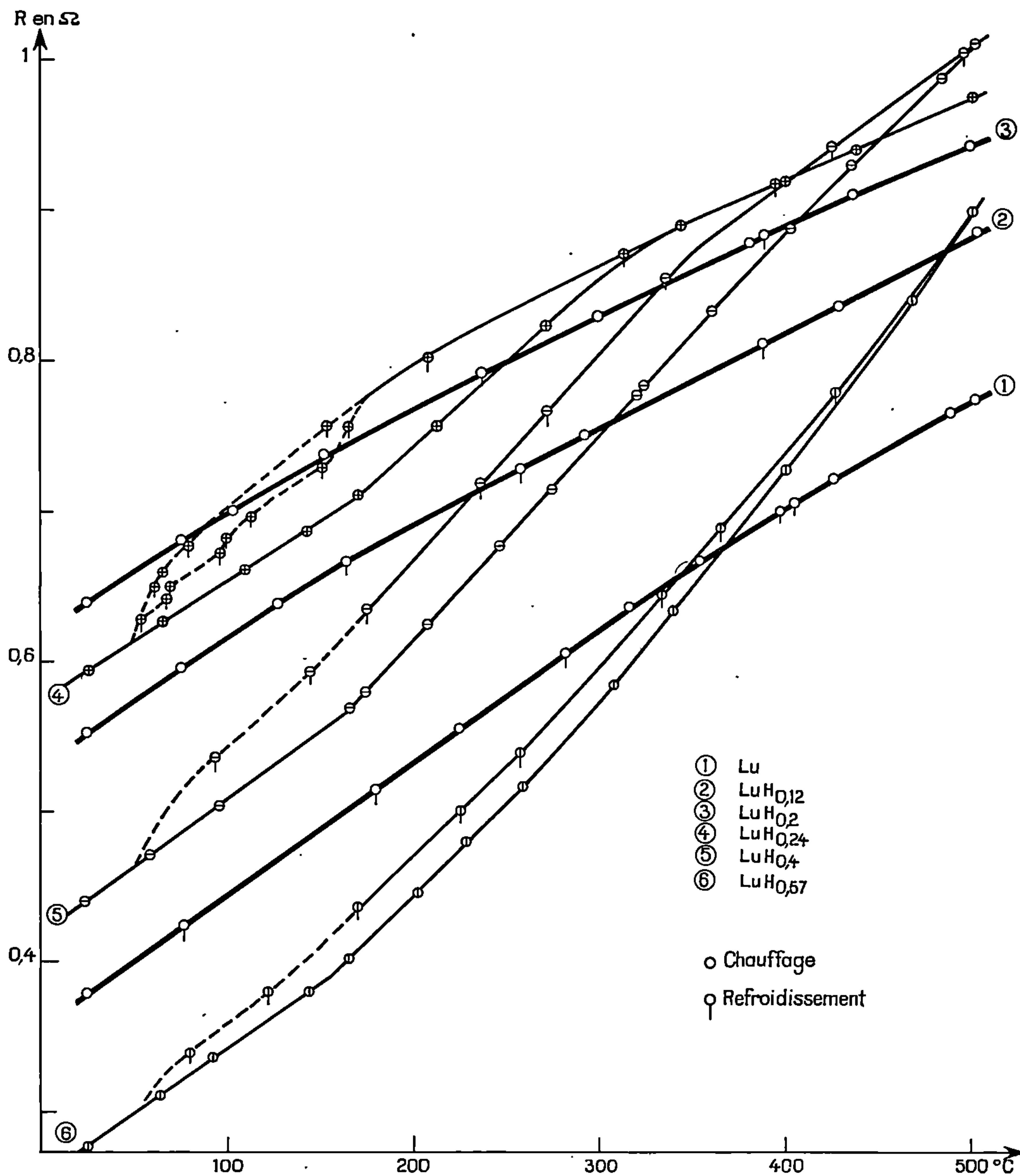


Fig. 1.

l'équilibre atteint ; au cours d'un cycle de chauffage et de refroidissement, l'échantillon a la même teneur en hydrogène.

Les courbes thermiques relatives à 0,26, 0,40 et 0,56 at. H/at. Lu présentent un cycle d'hystérésis associé à la transition $\beta \rightleftharpoons \alpha$. Le phénomène d'hystérésis est dû à ce que la formation de domaines élémentaires

de dihydrure au cours du refroidissement met en jeu une énergie d'interface entre la nouvelle phase et la phase mère, d'où le retard en température observé. Par ailleurs, on constate sur les branches de courbe de chauffage que l'équilibre $\beta \rightleftharpoons \alpha$ présente, de part et d'autre de 170°C, un caractère différent. Au-delà de 170°C, se manifeste une augmentation de la concentration en phase α avec les températures croissantes, ce qui correspond à un équilibre thermodynamique réel. En deçà de 170°C,

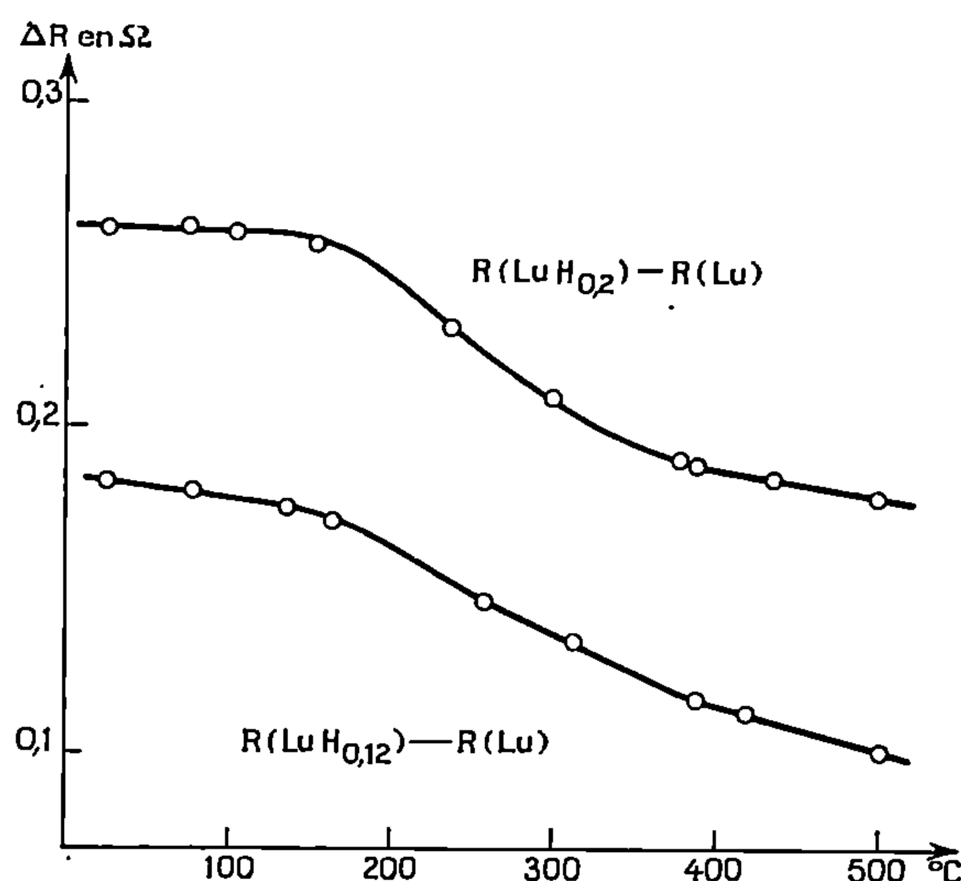


Fig. 2.

il n'y a pas d'échange d'atomes d'hydrogène entre les deux phases et dans ce domaine de température l'équilibre apparaît comme métastable.

En ce qui concerne les courbes thermiques relatives à des teneurs en hydrogène inférieures à 0,2 at. H/at. Lu, on note, au contraire, la présence de la seule phase α à toute température. D'ailleurs, l'étude radiocristallographique confirme ce fait : des examens à diverses compositions, inférieures à 0,2 at. H/at. Lu, ont montré l'existence d'une structure unique h. c. voisine de celle du métal dans tout le domaine de température étudié.

Toutefois, une modification interne de la phase α doit être considérée, elle est signalée sur la figure 2 par une variation thermique de ΔR (effet de l'hydrogène sur la résistance électrique) relativement forte dans l'intervalle (170-400°C) révélant une transition d'état quand on fait varier la température. Propre aux atomes d'hydrogène, cette transition se présente comme un changement du type des interstices occupés par ceux-ci. D'autre part, étant donné que la transition $\beta \rightleftharpoons \alpha$ à haute température est en équilibre thermodynamique réel et que la migration des atomes d'hydrogène d'une phase à l'autre se ferait d'une façon plus conforme à un tel équilibre s'il s'agissait du même type d'interstice, il y a lieu d'admettre

qu'à haute température les interstices occupés sont les interstices tétraédriques.

Il s'ensuit, et plus particulièrement dans le domaine de température $< 170°C$, que les particularités de la phase α du système Lu-H, telle sa résistivité relativement forte ou sa teneur en hydrogène élevée et indépendante de la température, seraient la conséquence de l'occupation, par les atomes d'hydrogène, des sites cristallographiques. Il se pourrait d'ailleurs que, selon une hypothèse proposée par certains auteurs [(4), (5)] pour le système Pd-H, ces atomes soient associés par paires.

D'autre part, il y a lieu de signaler deux phénomènes liés au développement de la phase β dans la matrice métallique : à mesure que la partie dihydrure prend de l'importance, il y a réduction progressive du cycle d'hystérésis (*fig.* 1), d'une part, et d'autre part, appauvrissement croissant en hydrogène de la phase α, essentiellement au-dessous de 170°C (1). Au-delà de 1 at. H/at. Lu, en effet, on observe conjointement la disparition du cycle d'hystérésis des courbes thermiques de résistivité et l'absence quasi totale de l'effet de l'hydrogène en phase α sur les isothermes résistivité-composition correspondant aux températures inférieures à 170°C. Cela se relie directement à ce que l'on sait de l'évolution des caractéristiques énergétiques des cristaux, en l'occurrence des domaines élémentaires de dihydrure, au cours de leur germination et de leur croissance.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) J. N. Daou et J. Bonnet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1675.
(2) J. Bonnet, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1968.
(3) A. Pebler et W. E. Wallace, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 148.
(4) E. Wicke et G. H. Nernst, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 68, 1964, p. 224.
(5) R. V. Bucur et M. Crisan, *J. Phys. Chem. Solids*, 28, 1967, p. 995.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Faculté des Sciences,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Comportement des diacides organiques dans un solvant structuré, un mélange* N-*méthylacétamide-diméthyl formamide*. Note (*) de Mme **Michèle Postel** et M. **Jacques Vedel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'influence de la structure du solvant est de plus en plus invoquée pour rendre compte des propriétés chimiques des solutés. Les études effectuées ont principalement porté sur les solutions salines (1) ou sur les mélanges hydroalcooliques (2). Pourtant l'eau est un solvant dont l'influence de la structure est mal connue à cause de sa complexité. Aussi avons-nous envisagé l'étude des propriétés d'un solvant plus simple, constitué d'un mélange de N-méthylacétamide (NMA) et de diméthylformamide (DMF). Comme l'ont montré les études de Leader et Gormley (3) et de Mizushima et coll. (4), les molécules de NMA sont associées par liaisons hydrogène, ce qui confère une structure linéaire au solvant. L'addition de DMF tend à détruire cette structure. La proportion du mélange (56 % poids de NMA) a été choisie de telle sorte que sa constante diélectrique soit égale à celle de l'eau, afin d'éliminer l'influence éventuelle des forces électrostatiques lors de la comparaison des propriétés des solutés. Nous avons entrepris d'y étudier certains diacides organiques qui semblent avoir des propriétés révélatrices de la structure des solvants (1).

Partie expérimentale. — *Produits chimiques*. — La purification des solvants a été décrite dans une étude antérieure (5). Les acides organiques (« Carlo Erba » R. P.) ont été utilisés sans purification.

Dosages potentiométriques. — Les constantes de dissociation ont été déduites des courbes de titrage des acides (concentration : $\neq 10^{-3}$ M) par une solution de potasse 0,1 N dans le solvant. L'électrode indicatrice est une électrode à hydrogène. L'électrode de référence est l'électrode $Ag/AgCl_{sat}/KCl_{sat}$ déjà utilisée (5). Température des expériences : 40°C. La force ionique est maintenue constante par du perchlorate de tétrabutylammonium 0,1 M. Les potentiels sont mesurés au moyen d'un millivoltmètre électronique « Solea » type S 6 ER.

Résultats. — L'électrode à hydrogène a été étalonnée en milieu acide à l'aide de solutions de titres connus d'acide benzènesulfonique. Son potentiel vérifie la relation de Nernst :

$$(1) \qquad E(\text{volt}) = -(0,263 \pm 0,010) + 0,062 \log[H^+].$$

En milieu basique, diverses bases (NaOH, KOH, hydroxyde de tétrabutylammonium) ont conduit aux mêmes valeurs de potentiel d'équilibre. Nous avons admis qu'elles se comportaient comme des bases fortes et

utilisé des solutions titrées de potasse. La variation du potentiel de l'électrode est

(2) $$E(\text{volt}) = -(1,430 \pm 0,010) - 0,062 \log |B|.$$

Des relations (1) et (2), on peut déduire que le domaine de pH utilisable du solvant est égal à 18,8 unités.

Les pK des divers acides étudiés sont reproduits dans le tableau.

TABLEAU.

Valeurs des pK *des divers acides étudiés* (*à force ionique* 0,1 mol. l^{-1}).

	H_2O.		NMA + DMF.		H_2O.	NMA + DMF.	(*)
Acides.	pK_1.	pK_2.	pK'_1.	pK'_2.	$pK_2 - pK_1$.	$pK'_2 - pK'_1$.	$pK''_2 - pH''_1$.
Oxalique.....	1,27	4,27	–	–	3,0	–	3,18
Malonique....	2,86	5,70	5,0	10,7	2,84	5,7	4,96
Glutarique....	4,34	5,27	7,8	9,0	0,93	1,2	0,75
Adipique.....	4,41	5,28	8,0	8,8	0,87	0,8	0,78
Maléique.....	1,92	6,23	3,2	11,7	4,31	8,5	7,93
Fumarique....	3,02	4,38	6,2	8,0	1,36	1,8	1,55
Phtalique.....	2,95	5,41	3,8	10,0	2,46	6,2	5,38
Téréphtalique.	3,54	4,46	6,0	7,2	0,92	1,2	1,31
Benzoïque....	4,20	–	6,8	–	–	–	–

(*) d'après (1) : *voir* texte.

Discussion. — Dans la dernière colonne du tableau figurent également les différences de pK observées par Steigman, De Iasi, Lilenfeld et Sussman dans une solution aqueuse de bromure de tétra-*n*-butyl-ammonium 7,75 m (1). On constate un parallélisme remarquable entre ces valeurs et celles que nous avons déterminées, qui laisse supposer que l'explication proposée par Steigman est également valable ici.

Selon celle-ci, les diacides organiques peuvent être classés en deux catégories :

— ceux dont les anions hydrogénoacides HA^- peuvent être stabilisés par une liaison hydrogène interne dans laquelle une ou plusieurs molécules de solvant sont mises en jeu;

— et ceux pour lesquels cette liaison est impossible à cause de l'éloignement des groupements carboxyle.

Parmi les premiers, on trouve les acides malonique, maléique et *o*-phtalique, et parmi les seconds, les acides glutarique, adipique, fumarique et téréphtalique. Cette liaison hydrogène interne est plus lâche qu'une liaison hydrogène classique, parce qu'elle est sujette à des collisions et à des échanges avec les molécules de solvant. Par contre, à la différence de cette dernière, elle doit être renforcée dans un solvant très structuré, comme l'est la solution saturée de bromure de tétrabutylammonium. Si l'ampholyte est stabilisé, le diacide et la dibase paraissent plus forts et la différence des pK d'un même diacide est plus élevée dans un solvant

plus structuré. Lorsque la liaison n'existe pas, ou qu'il existe une liaison hydrogène classique (ce qui est peut-être le cas de l'acide oxalique), la structuration du solvant n'a pas d'influence, ce qui est observé pour les diacides du second groupe.

Le mélange NMA-DMF se comporterait donc comme un solvant très structuré, ce qui est en accord avec les explications proposées par Leader, Gormley et Mizushima pour rendre compte des valeurs exceptionnellement élevées de la constante diélectrique de certains amides comme le NMA.

Il semble, par conséquent, que l'étude du comportement des diacides organiques permette de rassembler des renseignements précieux concernant la structure des solvants et par suite leurs aptitudes à solvater les anions. Nous nous proposons donc d'étendre ces études à tous les mélanges NMA-DMF ainsi qu'à certains mélanges ternaires eau-NMA-DMF.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) J. Steigman, R. de Iasi, H. Lilenfeld et D. Sussman, *J. Phys. Chem.*, 72, n° 4, 1968, p. 1132.

(2) F. Franks et D. J. G. Ives, *Quart. Rev.*, 19, 1966, p. 1.

(3) G. R. Leader et J. F. Gormley, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 573.

(4) S. Mizushima et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3490.

(5) A. E. Pucci, J. Vedel et B. Tremillon, *J. Electroanal. Chem.* (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination du mécanisme et des constantes cinétiques de l'adsorption électrochimique de quelques hydrocarbures sur le platine.* Note (*) de MM. Maurice Bonnemay, Guy Bronoël, Denis Doniat, Jean-Claude Pesant et Mme Danièle Lefebvre, transmise par M. Georges Champetier.

Durant ces dernières années, de nombreuses études ont été effectuées afin d'élucider le mécanisme de l'oxydation directe des hydrocarbures sur le platine par voie électrochimique. Le but de ces travaux était la mise en évidence des étapes limitatives de la réaction d'électrode. Toutefois ces études sont difficiles car le processus global comporte plusieurs étapes de natures différentes :

— Processus de transport de masse.

— Processus de fixation des réactifs à l'électrode (adsorption, etc.).

— Processus de transfert de charge et réactions chimiques associées.

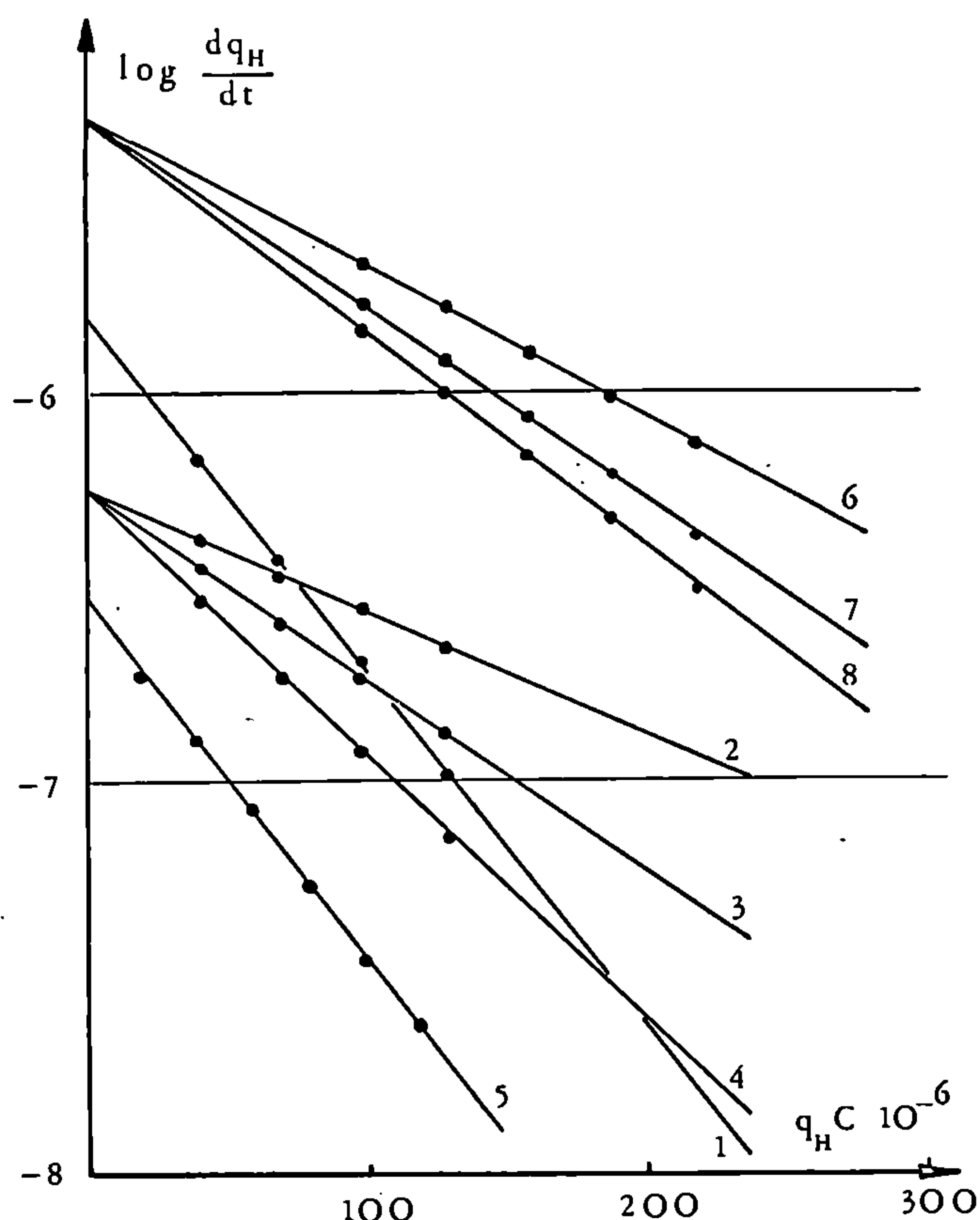
Il a été montré récemment ([1]) qu'une méthode permettait d'isoler les processus d'adsorption afin d'en faire l'analyse. Nous nous sommes donc attachés, suivant cette méthode, à étudier les phénomènes d'adsorption impliqués dans la réaction d'oxydation des hydrocarbures sur le platine. Un certain nombre d'informations [([2]), ([3]), ([4])] a été fourni quant à ces phénomènes mais parce que les méthodes utilisées ne sont pas assez sélectives, les données obtenues restent incertaines ou découlent d'hypothèses encore non vérifiées.

L'étude a été effectuée sur cinq alcanes (CH_4, C_2H_6, C_3H_8, n-C_4H_{10}, iso-C_4H_{10}), trois alcènes (C_2H_4, C_3H_6, n-C_4H_8) et sur l'acétylène. Les températures d'essais étaient fixées à 80 et 90°C. Le milieu électrolytique était constitué par une solution normale d'acide sulfurique ou d'acide phosphorique. L'électrode était une plaque de platine poli. Avant chaque phase d'adsorption, cette électrode était soumise à un traitement électrochimique ([5]) qui avait pour but d'assurer une parfaite reproductibilité de l'état de surface du métal.

Pour chaque hydrocarbure et dans les conditions précitées, on a obtenu les courbes $q = f(t_A)$ qui représentent, en fonction du temps t_A d'adsorption, la quantité q d'électricité correspondant à l'oxydation des espèces adsorbées, à l'oxydation du platine et à la charge de la double couche. Le terme spécifique de l'oxydation de l'hydrocarbure q_H est évalué par soustraction du terme global q de la quantité d'électricité obtenue dans les mêmes conditions en l'absence d'hydrocarbure.

A partir des courbes $q_H = f(t_A)$, on a tracé les fonctions Ln $dq_H/dt_A = f(q_H)$. Sous cette forme on voit apparaître des régularités intéressantes. A titre d'exemple, il est donné en figure 1, les courbes obtenues à partir des expériences faites dans H_2SO_4N à 80°C.

L'exploitation de ces courbes et des mesures de capacité différentielle décrites, par ailleurs, permet de déterminer les constantes caractéristiques de la cinétique d'adsorption impliquée : W_0, énergie initiale d'acti-



Courbes $\log dq_H/dt_A = f(q_H)$ dans H_2SO_4 à 80°C.
1, CH_4; 2, C_2H_6; 3, C_3H_8; 4, n-C_4H_{10}; 5, iso-C_4H_{10};
6, C_2H_4; 7, C_3H_6; 8, n-C_4H_8.

vation d'adsorption S, nombre de sites métalliques occupés lors de la fixation d'une molécule, et α, coefficient d'interaction. De plus, le comportement particulier du méthane permet de calculer d'une manière indépendante certains de ces paramètres. En effet, la stabilité de la molécule de méthane implique une déshydrogénation identique à 80 et 90°C, ce qui est vérifié par l'identité des pentes des courbes Ln $dq_H/dt_A = f(q_H)$ tracées à ces deux températures. Pour CH_4, $W_{0(80°)}$ est donc égal à $W_{0(90°)}$ et il est possible, à partir du rapport des vitesses initiales d'adsorption, de calculer sa valeur.

Dans le tableau ci-dessous sont données les valeurs des paramètres ainsi déterminées.

TABLEAU.

Réactifs.	Z.	H_2SO_4 à 80°C. S.	$W_{0\,(cal/mol)}$.	α.	H_3PO_4 à 80°C. S.	$W_{0\,(cal/mol)}$.	α.
CH_4	8	2,1	22 500	11	1,9	22 400	15
C_2H_6	14	3,9	23 300	0,94	3,7	22 100	7,6
C_3H_8	20	4,7	23 200	3,80	4,6	22 000	13,9
n-C_4H_{10}	26	5,6	22 900	5,60	–	–	–
iso-C_4H_{10}	26	6,6	23 200	8,85	–	–	–
C_2H_4	12	3,8	22 300	1,34	3,6	21 500	5,6
C_3H_6	18	4,7	21 700	3,38	4,6	21 000	12,1
n-C_4H_8	24	5,7	–	4,22	–	–	–
C_2H_2	10	3,9	22 400	5,80	3,8	19 200	11,9

L'examen de ces résultats permet de formuler un certain nombre de remarques quant au mécanisme réactionnel impliqué lors de la fixation des hydrocarbures sur le platine.

On peut remarquer que, dans tous les cas étudiés, sauf dans celui de l'isobutane, le nombre de sites occupés par les produits résultant de l'adsorption d'une molécule, est égal au nombre d'atomes de carbone contenus dans cette molécule plus deux. On peut donc supposer que l'adsorption est dissociative et provoque la cassure de liaisons C—H de telle sorte que deux atomes d'hydrogène soient libérés et occupent deux sites. Le radical carboné résultant de cette dissociation se fixe sur un nombre de sites égal au nombre d'atomes de carbone qu'il contient.

Cette dissociation préférentielle au niveau des liaisons C—H a été supposée par différents auteurs.

Pour les alcanes et les éthyléniques, comme pour l'acétylène, la déshydrogénation se produit probablement sur les groupements terminaux de la chaîne. Cette hypothèse est, d'ailleurs, renforcée par le fait que la fixation d'une molécule d'isobutane conduit à l'occupation de sept sites. En effet, la présence dans la molécule de ce réactif d'un groupement méthyl supplémentaire semble entraîner la cassure d'une troisième liaison C—H.

Ce taux d'occupation ne traduit pas forcément le fait que chaque site occupé comporte une liaison avec une particule adsorbée. L'examen de la faible variation de W_0 en fonction du nombre d'atomes de carbone contenus dans les molécules d'hydrocarbures d'une même famille suggère plutôt que le nombre de liaisons entre les espèces issues de la dissociation et le platine reste constant. Ces liaisons sont établies, d'une part, entre le platine et les groupements terminaux déshydrogénés, et d'autre part, entre le platine et les atomes d'hydrogène provenant de cette dissociation. Les autres sites occupés ne sont pas liés, mais simplement couverts par la partie médiane de la chaîne.

Il est à noter que les valeurs trouvées pour S sont en accord avec les prévisions théoriques et diffèrent de celles déterminées jusqu'ici par les méthodes classiques ([6]).

En ce qui concerne le coefficient d'interaction α, on constate que, pour un milieu et une température donnés, sa valeur croît en fonction de la longueur de la molécule considérée.

On note une variation importante de ce paramètre en fonction de la nature de l'électrolyte. Ce terme d'interaction n'est donc pas seulement lié à des forces attractives ou répulsives entre molécules adsorbées, mais également à l'intervention des ions de l'électrolyte. Il est probable que l'effet des anions soit prépondérant, ce qui serait en bon accord avec l'adsorption spécifique des ions de H_3PO_4, mise en évidence par d'autres travaux ([7]).

(*) Séance du 21 juillet 1969.

([1]) D. Doniat, *Thèse*, Paris, 1969.
([2]) E. Gileadi, G. Stoner et J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 585.
([3]) L. W. Niedrach, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 1309.
([4]) V. S. Bagotsky et Ju. B. Vassiliev, *Electrochimica Acta*, 11, 1966, p. 1439.
([5]) S. Gilman, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 2657.
([6]) S. Gilman, *Trans. Faraday Soc.*, 515, 1965, p. 2546.
([7]) J. Bravacos, M. Bonnemay, E. Levart et A. A. Pilla, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 337.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Une méthode de mesure directe de l'effet Thomson aux basses températures. Application au nickel.* Note (*) de MM. **Yann Trégouët** et **Guy Goureaux**, transmise par M. Louis Néel.

On décrit un dispositif à température variable adapté aux mesures de l'effet Thomson entre quelques °K et l'ambiante. Les résultats obtenus pour le nickel mettent en évidence un minimum du coefficient de Thomson μ pour T voisine de 18°K et une variation linéaire de ce coefficient au-dessus de 100°K : $\mu = \alpha . T$ en $\mu V/°K$, avec $\alpha = 0{,}062\ \mu V.°K^{-2}$.

De nombreuses méthodes de mesure du coefficient de Thomson μ ont été préconisées [1]. Nous avons montré que celle de Borelius [2] est la plus commodément applicable aux basses températures. Si un courant électrique d'intensité I parcourt un barreau cylindrique homogène de section droite A, de longueur $2l$, dont les deux extrémités isolées électriquement sont à la même température T_0 (prise pour référence) que les parois avec lesquelles s'échange le rayonnement, on montre que la température d'un point d'abscisse x pour un sens quelconque du courant est peu différente de

$$(1)\qquad \theta(x) \simeq \theta(2l - x) = \frac{\rho I^2}{2KA} x (2l - x) \Phi_1,$$

avec ρ et K qui sont respectivement la résistivité électrique et la conductivité thermique de l'échantillon à la température T_0 supposée peu différente de $T_0 + \theta$.

L'effet Thomson introduit en fait une différence qui se retrouve par inversion du sens du courant (inversions repérées par les indices + et —)

$$(2)\qquad \tau = \theta_+(x) - \theta_-(x) = \theta_+(x) - \theta_+(2l - x) = \frac{\mu \rho I^3}{3K^2A^3} x (2l - x)(l - x) \Phi_2.$$

De sorte que

$$(3)\qquad \mu = \frac{3}{2} \frac{K}{I} \frac{\tau}{\theta} \frac{A}{l - x} \Phi,$$

où Φ est un coefficient numérique fonction de la température que le calcul montre pouvoir être pris égal à l'unité à ± 2 % pour les métaux purs [1].

La cellule de mesure (*fig.* 1) mise en œuvre réalise dans un espace réduit et donc avec une consommation d'hélium raisonnable les conditions de validité de la relation (3). Elle est fixée à l'extrémité inférieure de la queue Q à température variable d'un polycryostat. L'extrémité de cette queue peut prendre des températures comprises entre quelques °K et l'ambiante; elle peut être stabilisée sur un palier choisi à l'avance (avec une précision de l'ordre de 0,1°K). Les variations de T sont obtenues par combinaison ajustable des transferts de chaleur par convection gazeuse

dans le serpentin (*a*) brasé contre le porte-échantillon et par conduction solide dans cette pièce sur laquelle est bobiné un petit four électrique (*b*). Une régulation semi-automatique très simple commande la puissance dissipée dans cette résistance et maintient les demi-cylindres (C), en cuivre poli et doré, à température fixe quel que soit le palier T_0 entre 10 et 293°K; T_0 est mesuré à l'aide d'une diode au germanium (S). La paroi B et l'écran E, également en cuivre poli et doré, sont aussi à la température T_0 des pièces C qui, mise en place par quatre ergots d'alumine, sont isolées par deux minces feuilles de mica F.

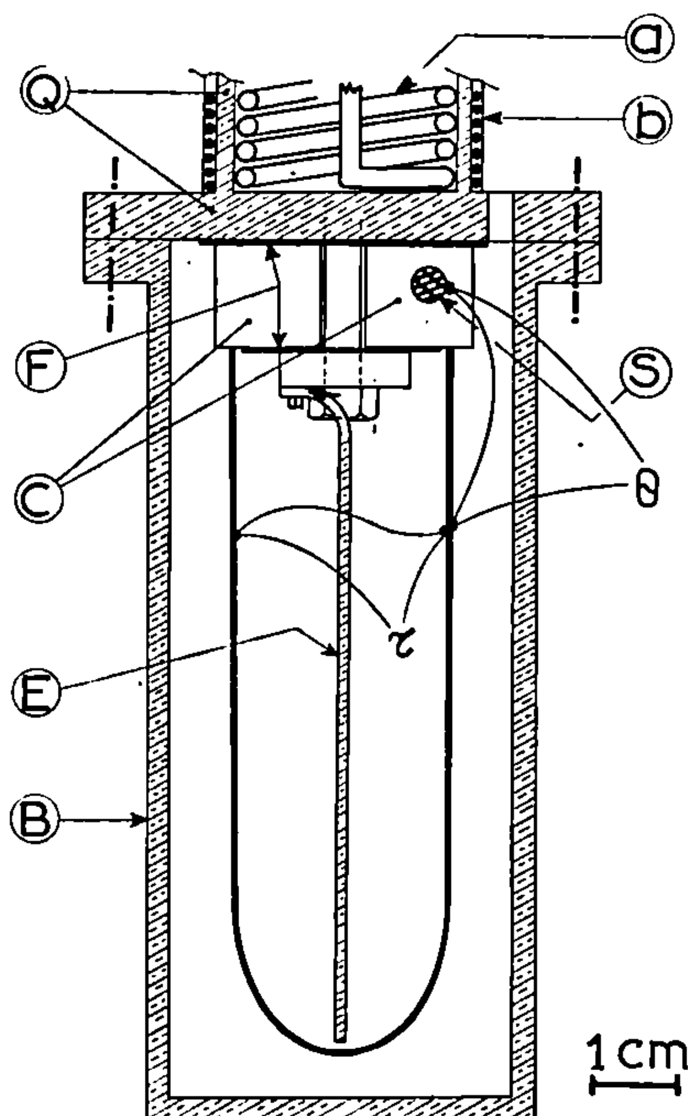


Fig. 1.

Les écarts de températures sont mesurés à l'aide de thermocouples, or dopé (à 0,03 % Fe)/chromel, de fort pouvoir thermoélectrique ([3]). θ est mesuré pour les deux sens du courant. τ est obtenu en appliquant aux mesures la relation

$$\tau = \frac{\theta_+(x) - \theta_-(x) - |\theta_+(2l - x) - \theta_-(2l - x)|}{2} = \frac{\tau_+ - \tau_-}{2}.$$

De nombreuses précautions doivent être prises pour réaliser les soudures et les circuits. La mesure met en œuvre une méthode de zéro utilisant une source de nanovolts et d'un nanovoltmètre de haute résolution, ce qui donne τ à $\pm 5.10^{-9}$ V. Il en résulte une précision sur μ comprise entre 10 et 15 % suivant la température et l'intensité utilisée (On a dû se limiter à des courants I compris entre 0,8 A à 243°K et 15 A à 10°K pour éviter des gradients supérieurs à 1°.)

Les résultats (*fig.* 2) obtenus pour le nickel (pureté définie par $\rho_{293}/\rho_{4,2} = 5,1.10^{-3}$) sont qualitativement en bon accord avec les dérivées des courbes de nos propres mesures et de celles d'autres auteurs ([4]) du pouvoir thermoélectrique absolu du nickel. Le minimum de $-6,5 \pm 0,5\ \mu V/°K$ correspond avec une bonne précision au point d'inflexion observé dans les résultats de ces divers expérimentateurs.

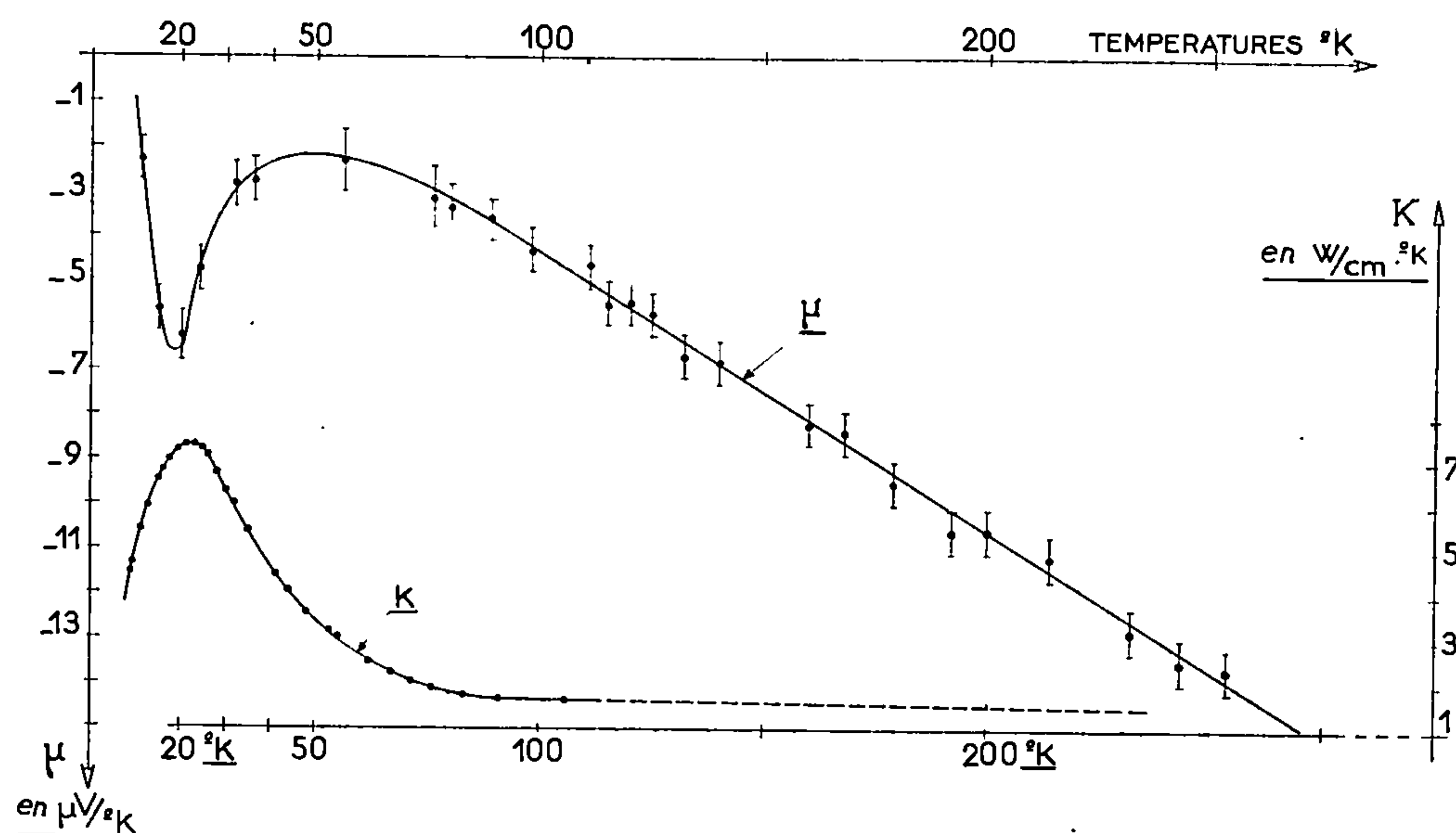


Fig. 2.

Des mesures de la conductivité thermique faites sur un échantillon de nickel de même pureté montrent le maximum prévu très marqué pour 20°K.

Par ailleurs, si l'on prolonge la droite $\mu = \alpha.T$ ($\alpha = 0,062\ \mu V.°K^{-2}$) jusqu'à 0°C nos résultats s'écartent considérablement de ceux obtenus par G. M. Maxwell, J. N. Lloyd et J. R. Keller ([5]) par d'autres méthodes.

(*) Séance du 21 juillet 1969.

([1]) Y. Trégouët, *Thèse 3e cycle*, Nantes, 1969, qui rapporte une bibliographie très étendue.

([2]) G. Borelius, *Ann. Phys.*, (4), 63, 1920, p. 845.

([3]) A. Berman, J. C. F. Brock et D. J. Huntley, *Cryogenics*, 4, 1964, p. 233.

([4]) D. Grieg et J. P. Harrisson, *Phil. Mag.*, 12, 1965, p. 71-79.

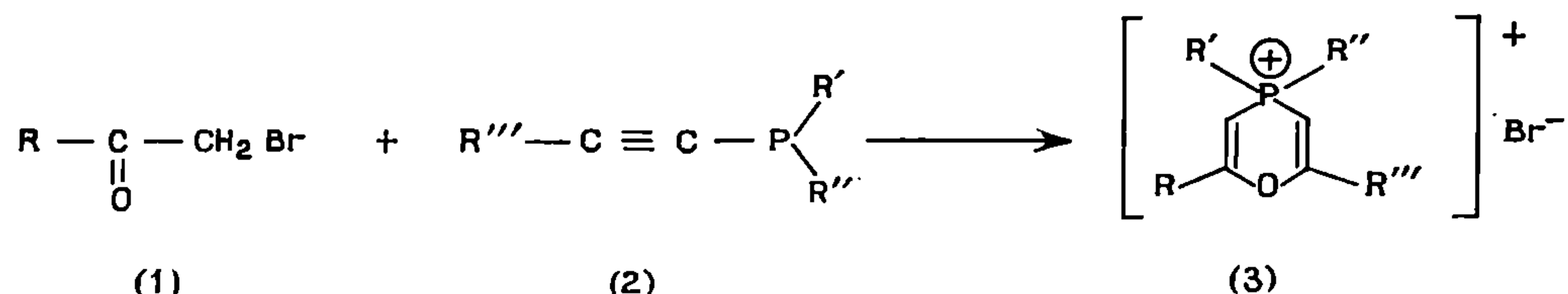
([5]) G. M. Maxwell, J. N. Lloyd et J. R. Keller, *Rev. Sc. Instr.*, 38, 1967, p. 1086-1089.

(*Laboratoire de Physique du Métal,*
Faculté des Sciences de Nantes,
B. P. n° 1044, 44-*Nantes, Loire-Atlantique.*)

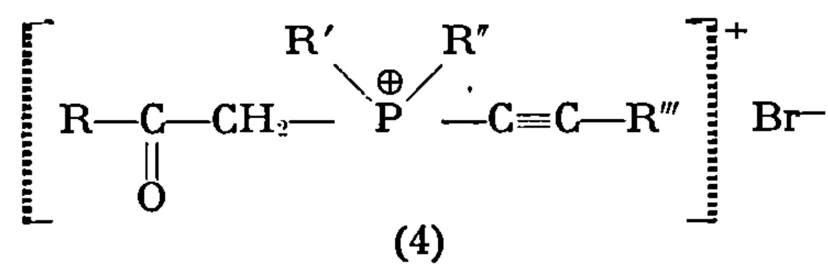
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la synthèse de polymères comportant des motifs de sel de phosphonia-4 pyranne.* Note (*) de M. **Leszek Strzelecki**, Mlle **Branislava Marić** et M. **Michel Simalty**, présentée par M. Georges Champetier.

Synthèse de composés macromoléculaires possédant des hétérocycles à caractère de sels de phosphonium par réaction d'une diphosphine diacétylénique avec des dihalogénures di-α-cétoniques suivie d'une cyclisation spontanée.

Des travaux récents [(1), (2)] ont porté sur la formation d'hétérocycles cationiques (3) contenant un atome de phosphore et un atome d'oxygène par action des bromures α-cétoniques (1) sur les phosphines acétyléniques (2) :



Les bromures de cette nouvelle série sont des sels de phosphonia-4 pyrannes (sels d'oxa-1 phosphonia-4 cyclohexadiène-2.5). L'hétérocyclisation des sels de phosphonium intermédiaires (4) en (3) est spontanée



car le produit (4) est une cétone énolisable γ-acétylénique.

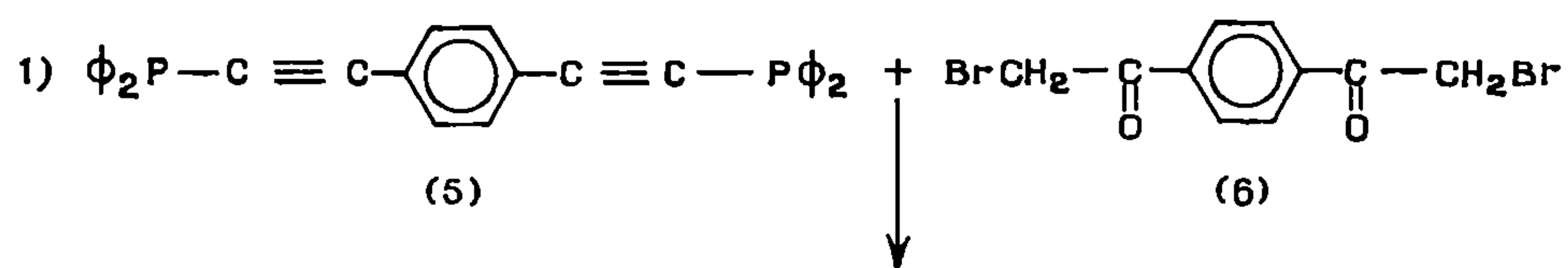
Il nous a semblé intéressant de généraliser cette réaction à la synthèse de composés macromoléculaires possédant dans la chaîne des motifs phosphonia-4 pyrannes.

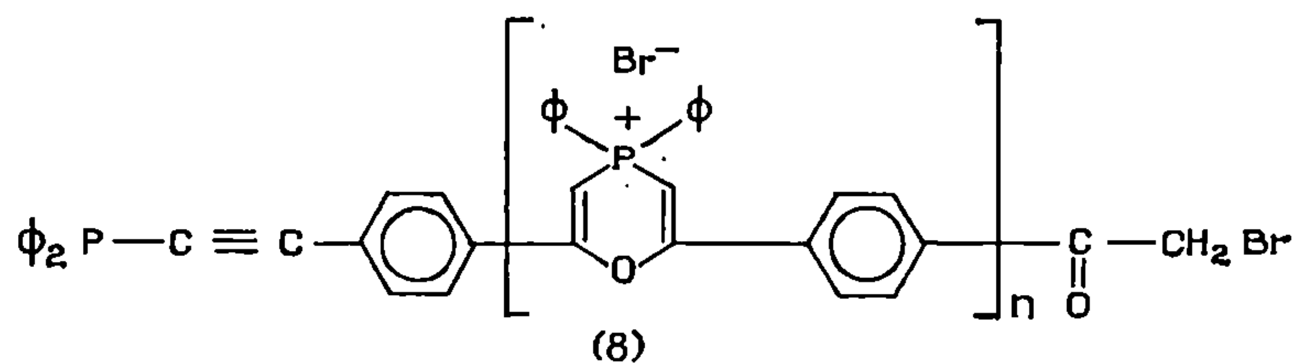
Il faut, dans cette intention, utiliser comme produits de départ, les dérivés difonctionnels (1) et (2).

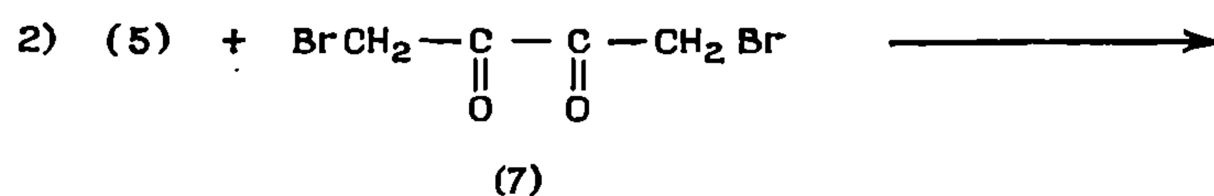
Nous avons choisi, comme phosphine diacétylénique, le di-(diphényléthynylylphosphine)-1.4 benzène (5) que nous avons fait réagir sur deux dibromures : le di-(bromoacétyle)-1.4 benzène (6) et la dibromo-1.4 butanedione-2.3 (7).

Nous avons étudié les deux réactions (*fig.* 1).

Les réactions de polyaddition par quaternisation ont été réalisées sous atmosphère inerte, dans un mélange d'hexaméthylphosphorotriamide et de benzène (4 : 1) à la température ambiante. Les réactions ont été prolongées une semaine sous vive agitation. Le polymère (8) précipite partiellement au cours de la réaction. L'addition de benzène fait précipiter une deuxième fraction. Les deux fractions possèdent les mêmes analyses élémentaires.







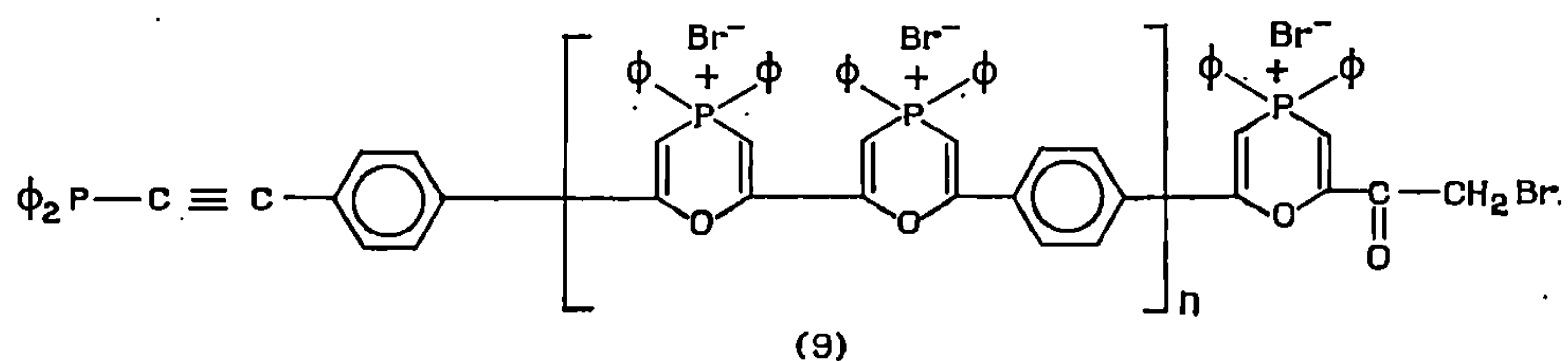


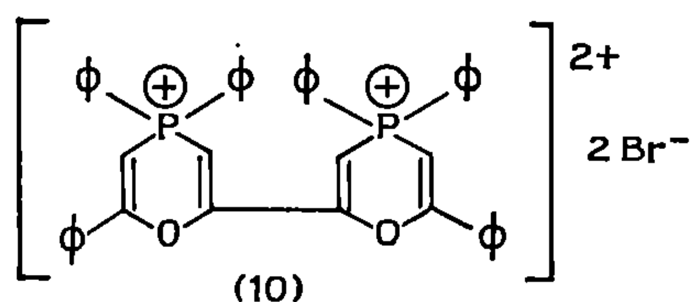
Fig. 1.

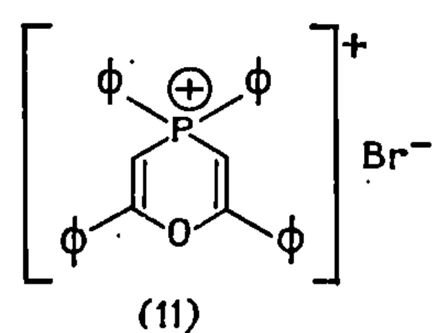
La deuxième fraction après avoir été lavée et séchée, devient insoluble dans le mélange réactionnel et même dans l'hexaméthylphosphorotriamide.

L'insolubilité du polymère obtenu ne permet pas d'effectuer des mesures de masse moléculaire.

En revanche, le polymère (9) ne précipite pas dans le milieu réactionnel. Il est précipité par adjonction de benzène. Après lavage et séchage, il devient, comme le polymère (8), insoluble dans les solvants usuels.

La différence de solubilité dans le milieu réactionnel est en accord avec la solubilité de sels de phosphonia-4 pyrannes étudiés précédemment. Nous avons constaté, qu'en général, le composé (10) est plus soluble que le composé (11).





Les spectres infrarouges (pastille KBr) des produits (8) et (9) sont superposables dans les régions caractéristiques avec les spectres des hétérocycles correspondants, précédemment étudiés.

Nous observons la disparition d'une forte bande à 2162 cm^{-1} [litt. ([3]) : 2160 cm^{-1}] de la région d'absorption de —C≡C— disubstitué ([4a]). Nous constatons également la disparition de la bande de la fonction carbonyle à 1700 cm^{-1} dans le cas de produit (8), et à 1740 cm^{-1} dans le cas de produit (9) de la région d'absorption du groupe carbonyle ([4b]).

Nous trouvons les absorptions caractéristiques : à 1438 cm^{-1} (F) et à 1108 cm^{-1} (F), vibrations P-phényle dans les sels de phosphonium; une forte bande à 1288 cm^{-1} pour le produit (8) et à 1290 cm^{-1} pour le produit (9) qui pourrait être attribuée à la vibration $=\overset{|}{C}-O-\overset{|}{C}=$; à 1620 cm^{-1} (FF), double liaison; à 1588 cm^{-1} (m) et à 1486 cm^{-1} (m), phényle.

Il apparaît clairement que l'hétérocyclisation constatée sur les composés organiques simples est une réaction générale. Cette réaction s'applique également aux dérivées difonctionnels permettant ainsi la synthèse de produits macromoléculaires.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

([1]) M. SIMALTY et H. CHAHINE, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1098.

([2]) M. SIMALTY et H. CHAHINE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4938.

([3]) C. CHARRIER, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1002.

([4]) (*a*) L. J. BELLAMY, *The Infra-red spectra of Complex molecules*, Methuen et Co Ltd, 1960, p. 58-61; (*b*) p. 137-141.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire du C. N. R. S. et Groupe de Recherche du C. N. R. S., Réactivité et mécanismes en Chimie organique, 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE QUANTIQUE. — *Sur l'énergie de résonance et la réactivité des molécules conjuguées.* Note (*) de M. **George H. Schmid**, présentée par M. Louis de Broglie.

On donne différentes raisons, afin d'expliquer qu'il n'y a aucune relation fondamentale entre l'énergie de résonance d'une molécule conjuguée et sa réactivité chimique.

L'énergie de résonance d'une molécule conjuguée peut être définie comme la différence entre son énergie réelle et celle d'une structure semblable, réelle ou imaginaire, dans laquelle les liaisons doubles alterneraient avec les liaisons simples. Ce concept fut introduit pour expliquer la différence entre la réactivité des molécules conjuguées et celle des molécules qui contiennent une seule liaison double. Cette idée a pris un aspect quantitatif avec la naissance de la chimie quantique qui nous a permis de calculer des énergies de résonance. Pour effectuer un tel calcul, il faut définir la molécule de référence. Huckel ([1]), qui fut un des premiers à calculer des énergies de résonance, a pris comme référence l'éthylène. Avec cette définition, l'énergie de résonance du benzène est la différence entre l'énergie du benzène et trois fois l'énergie de l'éthylène. Depuis ces premières expériences, plusieurs autres molécules ont servi de références. Mulliken et Parr ([2]) ont pris pour référence une molécule de benzène avec une structure Kekulé, où les liaisons doubles ont une longueur de 1,34 Å et les liaisons simples une longueur de 1,48 Å. Récemment, Dewar ([3]) a proposé une nouvelle définition de l'énergie de résonance. Cette quantité peut alors être exprimée comme la différence entre la chaleur de formation calculée pour la molécule conjuguée et celle calculée pour une molécule isomère contenant des liaisons doubles alternant avec des liaisons simples.

Il est clair que l'énergie de résonance d'une molécule conjuguée n'est pas une valeur expérimentale, mais une valeur calculée, très dépendante de la molécule choisie comme référence. Une fois l'énergie de résonance calculée, comment pouvons-nous déterminer la réactivité chimique de cette molécule ? Afin de résoudre ce problème, il faut examiner la question concernant la réactivité chimique.

Selon la théorie de l'état de transition ([4]), la constante de vitesse k d'un processus élémentaire tel que



$$A + B \rightleftharpoons M^{\neq} \rightarrow C + D$$

s'exprime à l'aide de la formule

$$k = \frac{\chi T}{n} \eta \frac{f_{M^{\neq}}}{f_A f_B} e^{-\frac{\Delta E^{\neq}}{\chi T}}, \qquad (1)$$

dans laquelle χ note la constante de Boltzmann, η le coefficient de transmission, les f symbolisent les fonctions de répartition et $\Delta E^{\neq}$ la barrière de potentiel. La valeur $\Delta E^{\neq}$ représente la différence entre l'énergie de l'état de transition et celle de l'état fondamental. Il est évident que lorsque $\Delta E^{\neq}$ croît, k décroît.

Selon l'expression (1), la vitesse d'une réaction dépend non seulement de l'énergie de l'état fondamental, *mais aussi de l'énergie de l'état de transition.* L'énergie de résonance est une propriété de l'état fondamental que nous fixe cette énergie par rapport à l'énergie d'une molécule prise comme référence. A cause de cela, il est impossible de prévoir ni la struc-

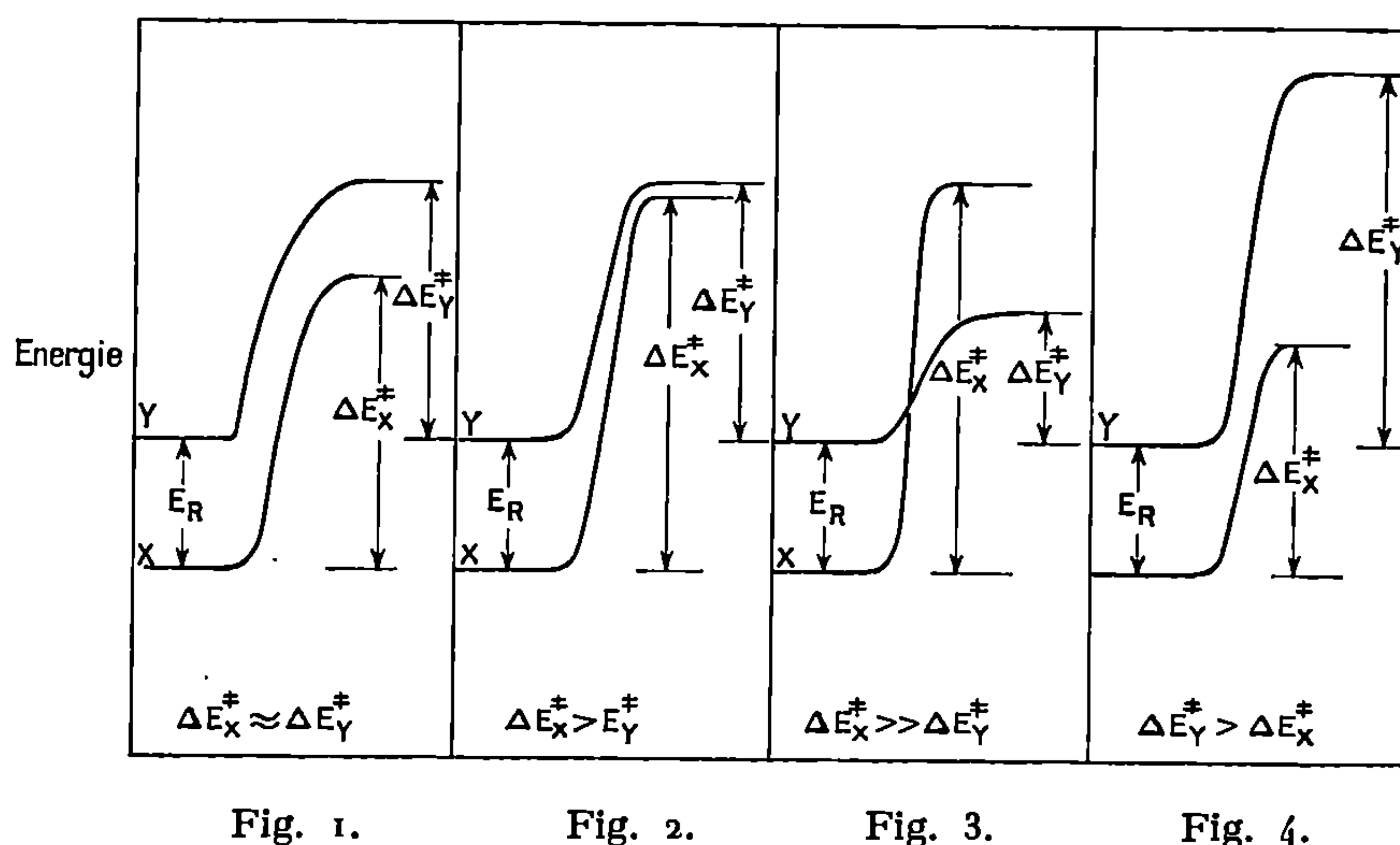
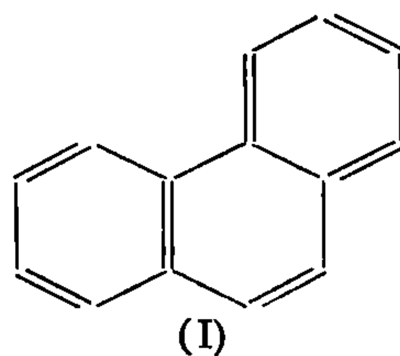
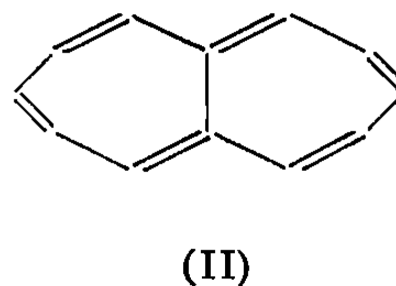


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

ture, ni l'énergie de l'état de transition en ayant seulement la valeur de l'énergie de résonance. Nous pouvons imaginer quatre cas dans lesquels la réactivité d'une molécule pour laquelle nous avons calculé une énergie de résonance, peut varier très sensiblement par rapport à la réactivité de la molécule prise comme référence. Ces quatre cas peuvent être représentés par les figures 1, 2, 3 et 4. Ces courbes représentent la variation de l'énergie potentielle pendant la même réaction des molécules X et Y. Dans toutes les figures, X représente l'énergie de l'état fondamental d'une molécule conjuguée et Y représente celle de l'état fondamental de la molécule isomère par rapport à X, qui contient des liaisons doubles alternant avec des liaisons simples. La différence entre l'énergie de X et Y est l'énergie de résonance (E_R). La figure 1 représente le cas où l'énergie de résonance (E_R) est presque toute conservée dans l'état de transition. Un tel état de transition se trouve très proche de l'état fondamental et peut très bien être décrit par un modèle délocalisé ([5]). Dans ce cas, si les effets d'entropie sont égaux, les énergies d'activation $\Delta E_X^{\neq}$ et $\Delta E_Y^{\neq}$ seront presque égales, ainsi que les vitesses de réaction, X réagissant comme la molécule référence. Un exemple de ce cas est fourni par la réac-

tion de phénanthrène (I) avec du brome et du chlore. Dans cette réaction le phénanthrène réagit plutôt comme une molécule contenant une double liaison, malgré son énergie de résonance.


(I)


(II)

La figure 2 représente le cas où l'énergie de résonance (E_R) est presque toute perdue dans l'état de transition. Celui-ci est très bien décrit par le modèle de Wheland ([6]) proposé pour l'état de transition. Dans ce cas, $\Delta E_X^{\neq}$ est plus grand que $\Delta E_{Y'}^{\neq}$, et la vitesse de réaction de X sera alors plus lente que celle de Y. Les exemples classiques de ce cas sont les réactions de substitutions électrophiles du benzène. La figure 3 donne une variante de ce dernier cas.

Le cas représenté par la figure 4 est très intéressant, car $\Delta E_Y^{\neq}$ *est plus grand* que $\Delta E_X^{\neq}$. Dans ce cas, la molécule comportant des liaisons simples et doubles est *moins réactive* que la molécule conjuguée. L'heptalène (II), qui est beaucoup plus réactive qu'un polyène avec des liaisons alternant avec des liaisons simples, semble être un exemple de ce cas.

Il devient alors évident qu'il est impossible de savoir *a priori* laquelle des quatre courbes représente la situation effective de la réactivité d'une molécule conjuguée quelconque. Bien entendu, les chimistes, avec un peu d'intuition, peuvent exclure certains cas. Mais rigoureusement, en ne connaissant que l'énergie de résonance d'une série de molécules conjuguées il est impossible de prévoir la réactivité relative de cette série de molécules. Alors, la relation entre l'énergie de résonance et la réactivité chimique apparaît comme un outil intuitif plutôt que comme un principe fondamental.

Ce travail a bénéficié de discussions utiles avec M. le Professeur Daudel. Le Conseil National de Recherches du Canada nous a apporté son appui financier.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) E. HÜCKEL, *Z. Physik*, 70, 1931, p. 204.
(2) R. S. MULLIKEN et R. G. PARR, *J. Chem. Phys.*, 19, 1951, p. 1271.
(3) M. J. S. DEWAR et G. J. GLEICHER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 692.
(4) *Voir* R. DAUDEL, *Théorie quantique de la réactivité chimique*, Gauthier-Villars, Paris, 1967, chap. I.
(5) R. DAUDEL et O. CHALVET, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1267.
(6) G. W. WHELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 900.

(*Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée,*
23, *rue du Maroc, Paris,* 19e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Hétéropolyniobates cobalteux. Mise en évidence et étude en solution* Note (*) de Mlle **Simone Klein**, M. **Yves Dartiguenave** et Mme **Michèle Dartiguenave**, présentée par M. Georges Champetier.

L'existence de plusieurs hétéropolyniobates cobalteux a été mise en évidence en solution aqueuse par spectrophotométrie et potentiométrie lors de la double décomposition entre l'hexaniobate octopotassique $K_8Nb_6O_{19}$, 16 H_2O et le nitrate cobalteux $Co(NO_3)_2$, $6H_2O$.

L'étude de la double décomposition entre les niobates alcalins et les différents sels métalliques, entreprise par Y. Dartiguenave et coll. [(1), (3)] leur a permis de prévoir toute une série de composés intermédiaires solubles : les hétéropolyniobates à atome central métallique. Suivant Cotton (2), l'existence de ces sels était prévisible, étant données les grandes analogies entre les niobates d'une part, et les molybdates et les tungstates d'autre part.

Le but de cette étude est de montrer l'existence en solution d'hétéropolyniobates cobalteux lors de la double décomposition entre l'hexaniobate octopotassique $K_8Nb_6O_{19}$, $16H_2O$ et le nitrate cobalteux et, ainsi, de confirmer et généraliser les résultats obtenus avec le cuivre II. La spectrophotométrie dans le visible et la potentiométrie sont les deux techniques utilisées.

Résultats expérimentaux et discussion. — Dès le début de cette étude, nous avons fait une constatation expérimentale qui laisse présager l'existence d'hétéropolyniobates cobalteux; alors que la solution de nitrate cobalteux est rose, coloration due au complexe octaédrique $[Co(H_2O)_6]^{++}$ les différents mélanges obtenus sont violets.

La figure 1 représente les spectres obtenus pour la concentration isomolaire M/150, immédiatement après la préparation des solutions. Nous avons vérifié que la dilution n'intervient pas en traçant les spectres pour la concentration M/300.

La comparaison des spectres correspondant aux solutions pures d'hexaniobate de potassium (courbe n° 0) ou de nitrate cobalteux (courbe n° 10) d'une part, et à leurs « mélanges » d'autre part, prouve indiscutablement la formation de complexes. Les deux types de bandes que l'on retrouve dans tous les complexes cobalteux (4) apparaissent :

— dans le visible, une bande peu intense vers 500-600 mμ provenant de la transition *d-d* ($^4T_{1g(F)} \rightarrow {}^4T_{1g(P)}$); la bande analogue dans le complexe $[Co(H_2O)_6]^{++}$ apparaît à 480-500 mμ. Le déplacement de cette bande vers les longueurs d'onde croissantes et surtout la valeur de ε montre que l'ion cobalteux dans l'hétéroniobate a un entourage octaédrique;

— dans le proche ultra-violet, une bande de transfert de charge coordinat ⇌ métal très intense. La figure 1 ne représente que l'amorce de cette bande.

Le déplacement de la valeur de λ_{max} de 560 mμ (R′ = 1) à 538 mμ (R′ = 7,5) implique la présence d'au moins deux complexes en solution. L'absence de point isobestique commun à toutes les courbes prouve d'autre part qu'il doit exister plus de deux complexes. Enfin le cobalt, sous la forme d'ions $[Co(H_2O)_6]^{++}$ est exclu car il ne peut pas exister en solution

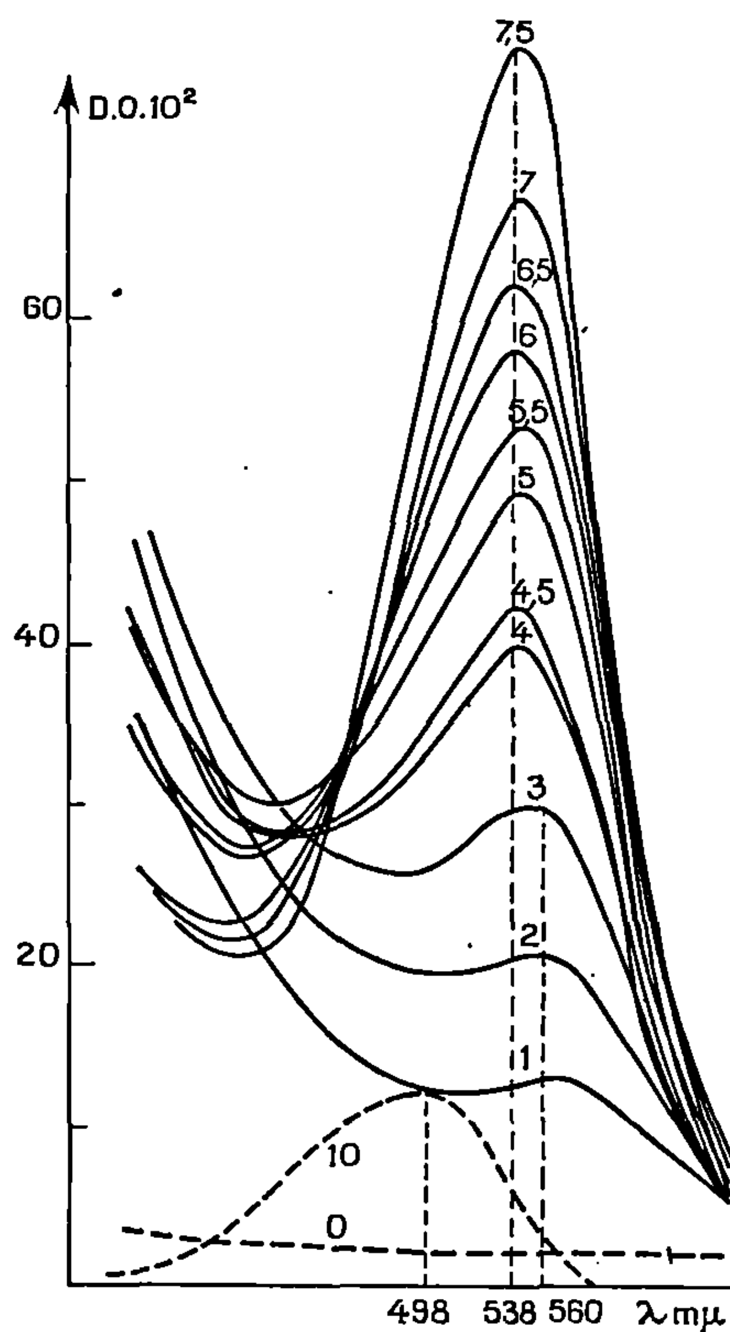


Fig. 1.

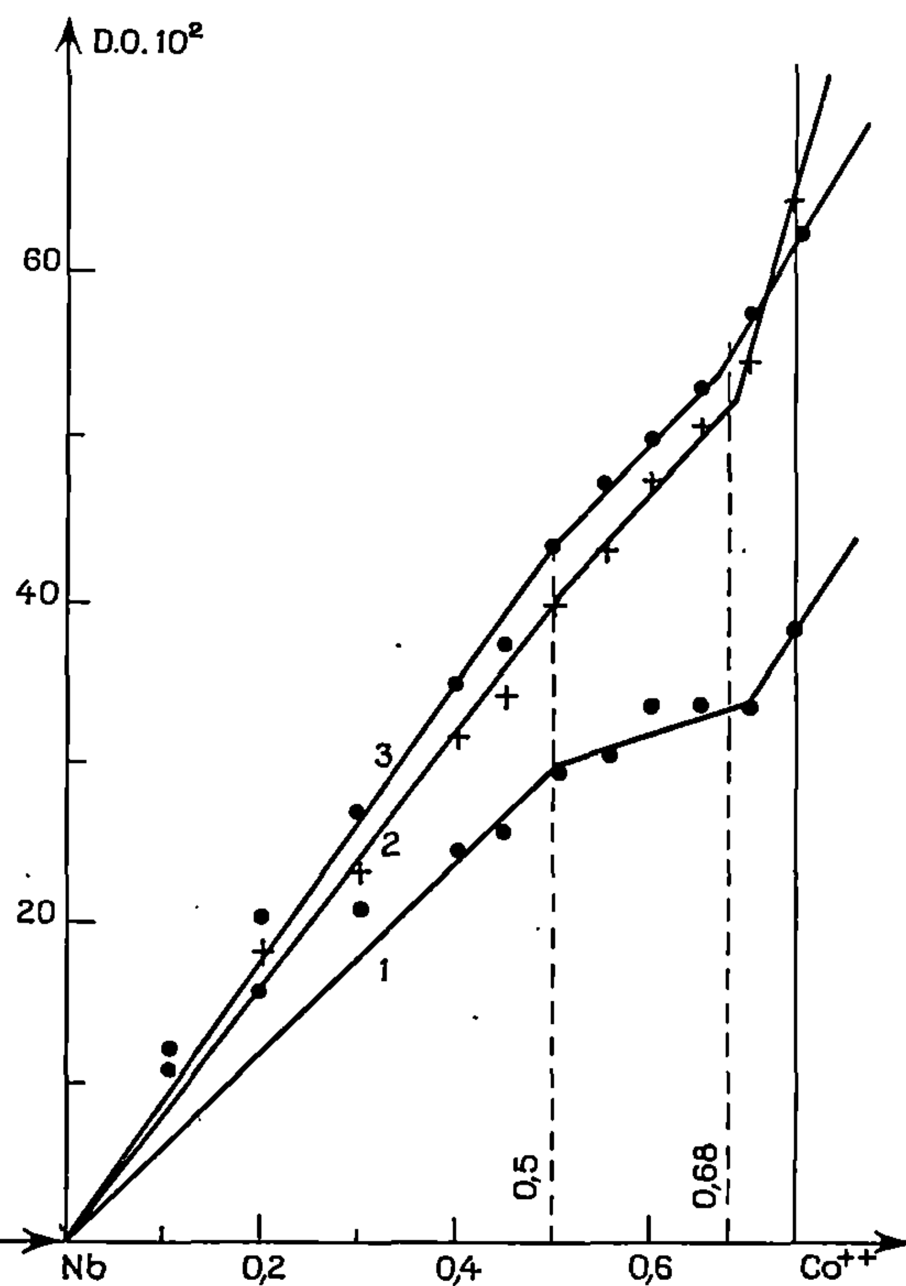


Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes isomolaires M/150 (cuves de 50,00 mm).

$$R' = \frac{10\ Co(NO_3)_2}{K_8Nb_6O_{19} + Co(NO_3)_2} \quad \text{et} \quad R = \frac{Co(NO_3)_2}{K_8Nb_6O_{19}}.$$

Le numéro des courbes correspond à la valeur de R′.

Fig. 2. — Courbes différences de Job.
Courbes (1) λ = 480 mμ; (2) λ = 540 mμ; (3) λ = 560 mμ.

au pH où nous travaillons (pH $\gtrsim$ 10). Pour R′ > 7,5, toute étude spectrale est impossible à cause de la présence de louche.

Pour attribuer une formule à ces différents complexes, nous avons tracé, à partir des spectres de la figure 1, la courbe des écarts de Job (*fig.* 2). En effet, les coefficients d'extinction ε sont des grandeurs spécifiques de chaque composé. Donc chaque fois que la courbe différence présente une brisure, il y a formation d'un nouveau complexe.

La figure 2 met en évidence deux composés correspondant aux rapports $R = Co^{++}/Nb_6O_{19}^{8-} = 1$ et 2 (dans les deux cas $\lambda_{max} = 538$ mμ). Le complexe correspondant à la valeur R = 1 est $[Co^{II}Nb_6O_{19}]^{6-}$. La valeur R = 2 est déterminée par peu de points expérimentaux en raison de la précipitation qui suit; le complexe correspondant est $[Co_2^{II}Nb_6O_{19}]^{4-}$. Ces deux complexes concordent parfaitement du point de vue analytique avec ceux mis en évidence lors de l'étude du cuivre II aussi bien en solution

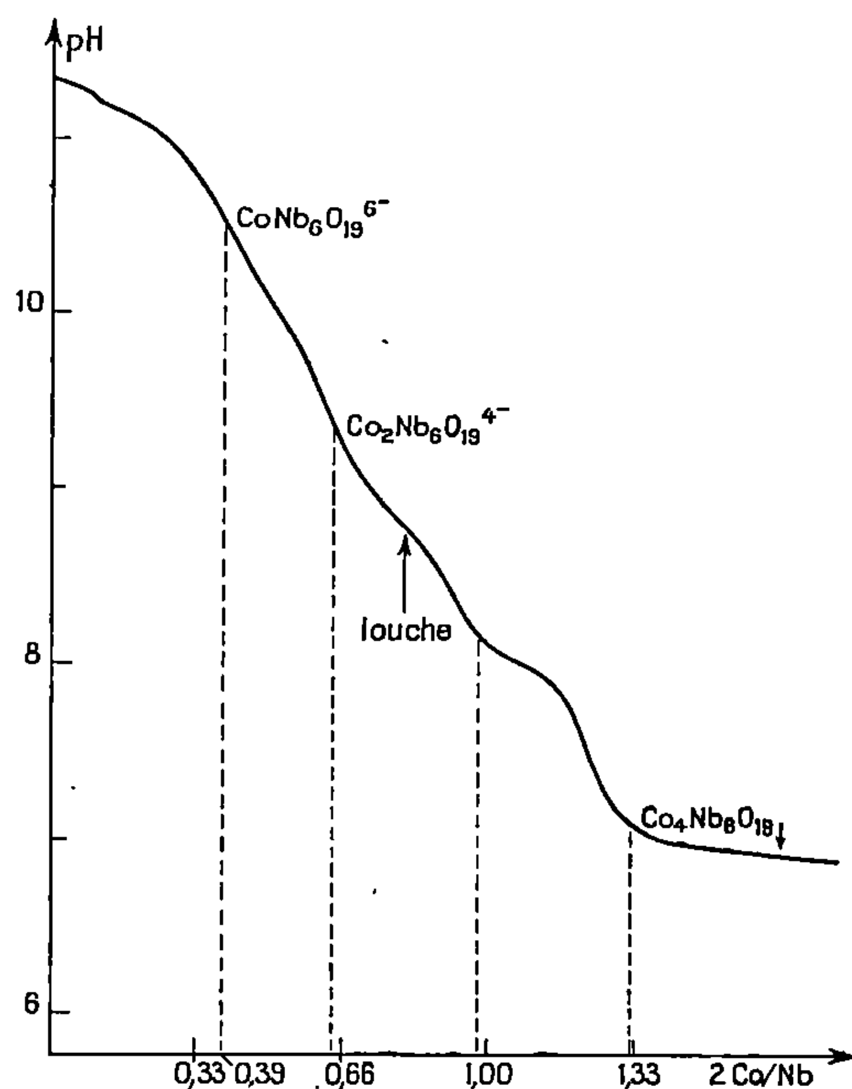


Fig. 3. — Courbe potentiométrique
$K_8Nb_6O_{19}$, $16H_2O$ (Nb/50) + $Co(NO_3)_2$, $6H_2O$ (Co/2).

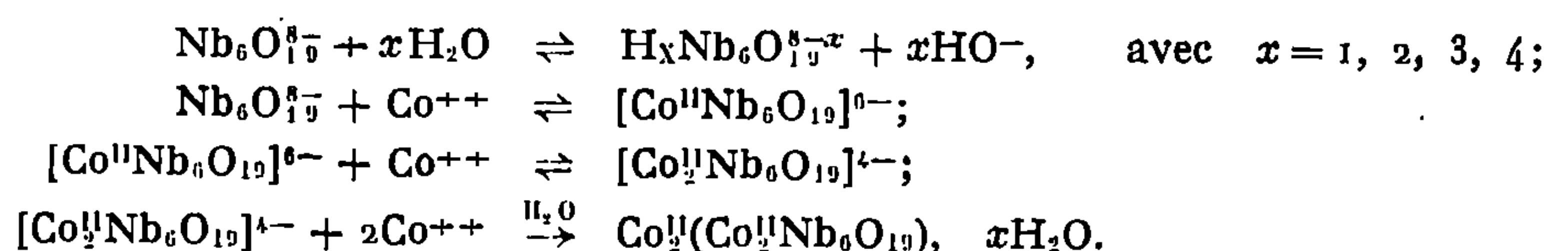
par cette même méthode qu'à l'état solide ([1]). Nous remarquons sur la figure 2, que pour $Co^{++} \leqq 0{,}3$ les points expérimentaux montrent l'existence d'un autre complexe ($\lambda_{max} = 560$ mμ). Mais l'incertitude sur ces points est trop grande pour que l'on puisse tenter de lui attribuer une formule par cette méthode.

Nous avons voulu confirmer les résultats précédents en utilisant la potentiométrie. La solution de cobalt II, N, est ajoutée sous forte agitation, à une solution d'hexaniobate de potassium Nb/50 à l'aide d'une microburette à piston. Les variations de pH, à 25,0 + 0,1°C, sont suivies par enregistrement en continu. La courbe est représentée sur la figure 3.

Le mécanisme réactionnel est complexe, car on observe quatre vagues successives de pH. Comme on peut s'y attendre en comparant avec les résultats de la spectrométrie ($1 < R' < 5$), la première vague ($2Co^{II}/Nb^{V} = 0{,}39$) n'est pas très nette. Elle résulte de la superposition de plusieurs réactions

dont au moins deux de formation de complexes. Le rapport théorique $2Co^{II}/Nb^{V} = 0{,}34$ correspondrait à l'ion $[CoNb_6O_{19}]^{6-}$ qui a été mis en évidence par spectrométrie. La deuxième vague $2Co^{II}/Nb^{V} = 0{,}64$ peut être attribuée sans ambiguïté au complexe $[Co_2^{II}Nb_6O_{19}]^{4-}$ dont l'abscisse théorique est 0,666; nous confirmons ainsi l'existence de cet ion. Deux autres vagues apparaissent ensuite. Nous n'avons pas tenté de les interpréter car le milieu est hétérogène. En effet, un louche, visible à l'œil, apparaît pour le rapport $2Co^{II}/Nb^{V} = 0{,}80$ et augmente jusqu'à la précipitation complète. Il est probable qu'il existe un autre complexe plus riche en cobalt, mais la présence de louche ne permet pas de lui attribuer une formule. La précipitation totale d'hexaniobate cobalteux, correspondant à $2Co^{II}/Nb^{V} = 1{,}32$ est en bon accord avec la valeur théorique 1,333.

Nous proposons donc le mécanisme de double décomposition suivant :



$$Nb_6O_{19}^{8-} + xH_2O \rightleftharpoons H_xNb_6O_{19}^{8-x} + xHO^-, \quad \text{avec } x = 1, 2, 3, 4;$$
$$Nb_6O_{19}^{8-} + Co^{++} \rightleftharpoons [Co^{II}Nb_6O_{19}]^{6-};$$
$$[Co^{II}Nb_6O_{19}]^{6-} + Co^{++} \rightleftharpoons [Co_2^{II}Nb_6O_{19}]^{4-};$$
$$[Co_2^{II}Nb_6O_{19}]^{4-} + 2Co^{++} \xrightarrow{H_2O} Co_2^{II}(Co_2^{II}Nb_6O_{19}),\quad xH_2O.$$

Nous sommes donc en parfait accord avec le mécanisme proposé et vérifié dans le cas des ions cuivriques. Nous avons mis en évidence l'existence de complexes supplémentaires, mais l'imprécision de la méthode expérimentale ne nous a pas permis de leur attribuer de formule.

(*) Séance du 19 mai 1969.

(1) Y. DARTIGUENAVE, *Thèse*, Strasbourg, 1967.
(2) COTTON et WILKINSON, *Advanced Inorganic Chemistry*, 2e édition, Intersciences, New York, 1966.
(3) M. HEITMANN, *Diplôme d'Études supérieures*, Strasbourg, 1967.
(4) LEWIS et WILKINS, *Modern Coordination Chemistry*, Intersciences, New York.

(Laboratoire de Chimie minérale et structurale, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Oxydes ternaires de neptunium-IV et américium-III avec molybdène ou tungstène :* NpM_2O_8; $Am_2M_3O_{12}$ (M = Mo, W). Note (*) de M. **William Freundlich** et Mme **Monique Pagès**, transmise par M. Georges Champetier.

Étude des systèmes Np-Mo(W)-O et Am-Mo (W)-O et identification par diffraction aux rayons X des oxydes ternaires formés. Mise en évidence de solutions solides $Np_x\ Th_{1-x}\ Mo_2O_8$ de structure hexagonale.

Les recherches sur les oxydes d'éléments transuraniens avec d'autres éléments de transition, commencées avec le système neptunium-vanadium-oxygène ([1]), ont été étendues aux systèmes neptunium-moblydène (tungstène)-oxygène et américium-molybdène (tungstène)-oxygène.

Des mélanges d'oxyde MO_3 (M = Mo, W) et AO_2 (A = Np, Am) sont chauffés entre 600 et 1150°C dans des creusets en platine ou en tubes de silice scellés. Le domaine d'existence des phases est déterminé par analyse radiocristallographique ([1]).

Système Np-Mo (W)-O. — L'oxyde NpO_2 donne avec MoO_3 ou WO_3 une phase homogène de composition NpM_2O_8 formée respectivement à 700 et 1150°C. Les deux composés $NpMo_2O_8$ et NpW_2O_8 sont isotypes du molybdate de thorium $ThMo_2O_8$-α, de structure orthorhombique ([2]). On a déterminé les données cristallographiques et indexé les raies des diagrammes Debye-Scherrer (tableaux I et II).

TABLEAU I.

Phase.	Structure.	Groupe d'espace.	Paramètre (Å). a.	b.	c.
$ThMo_2O_8$-α	orhtorhombique	P *cab*	9,74	10,32	14,46
$NpMo_2O_8$-α			9,44	10,12	14,10
ThW_2O_8-α			9,68	10,40	14,61
NpW_2O_8-α			9,42	10,17	14,19

TABLEAU II.

$NpMo_2O_8$-α.

d (Å).	I.	*h k l*.	*d* (Å).	I.	*h k l*.
7,06	20	0 0 2	3,45	100	2 2 0
6,20	12	1 1 1	3,33	20	2 0 3
5,79	7	0 1 2	3,235	8	1 2 3
5,06	20	0 2 0	3,138	19	1 1 4
4,93	88	1 1 2	3,100	20	2 2 2
4,72	35	2 0 0	3,042	55	0 3 2
4,25	18	1 2 1	2,930	18	3 1 1
3,88	10	1 1 3	2,890	58	0 2 4
3,66	65	2 1 2	2,824	25	2 0 4
3,52	40	0 0 4	2,359	24	4 0 0

La phase ThM_2O_8-α, orthorhombique se transforme irréversiblement, à 900°C en forme β, hexagonale.

Par contre, aucune modification allotropique n'est observée avec le molybdate de neptunium dont la forme α est stable au moins jusqu'à 1200°C.

L'étude des solutions solides $Np_xTh_{1-x}Mo_2O_8$ entre 700 et 1000°C a permis de mettre en évidence une particularité intéressante : la substitution progressive du thorium par le neptunium entraîne l'apparition de la forme β, hexagonale, et ceci dès 700°C. Le domaine d'existence de ces deux variétés allotropiques dépend de la valeur de x et de la température; il sera précisé ultérieurement.

Les données cristallographiques de la phase hexagonale de composition $Np_{0,25}Th_{0,75}Mo_2O_8$ sont indiquées dans les tableaux III et IV.

TABLEAU III.

Phase.	Groupe d'espace.	Paramètre (Å). a.	Paramètre (Å). c.
$ThMo_2O_8$-β	P $\bar{6}$	17,60	6,22
$Np_{0,25}Th_{0,75}Mo_2O_8$ (1000°C)	P $\bar{6}$	17,45	6,21

TABLEAU IV.

$Np_{0,25}Th_{0,75}Mo_2O_8$.

d (Å).	I.	h k l.	d (Å).	I.	h k l.
8,73	11	1 1 0	3,105	17	0 0 2
6,21	3	0 0 1	3,03	6	3 2 1
5,71	16	1 0 1	2,91	100	3 3 0
5,04	85	3 0 0	2,72	2	5 0 1
4,81	10	2 0 1	2,64	3	3 0 2
4,21	20	2 1 1	2,60	3	4 2 1
3,91	60	3 0 1	2,53	25	2 2 2
3,57	90	2 2 1	2,52		6 0 0
3,48	12	3 1 1	2,26	35	4 1 2
3,29	50	4 1 0	1,904	98	6 3 0
3,24	7	4 0 1			

SYSTÈME Am-Mo (W)-O. — A partir de mélanges des oxydes AmO_2 et MoO_3 ou WO_3 chauffé respectivement à 700 et 900°C, on a identifié une phase de structure type Scheelite et de composition $Am_2M_3O_{12}$

TABLEAU V.

$a = 5,24$ Å; $c = 11,52$ Å.

d (Å).	I.	h k l.	d (Å).	I.	h k l.
4,78	2	1 0 1	1,94	7	2 0 4
3,12	10	1 1 2	1,85	4	2 2 0
2,88	4	0 0 4	1,705	6	1 1 6
2,62	5	2 0 0	1,590	6	3 0 3
2,29	1	2 1 1	1,570	4	1 0 7
1,99	1	2 1 3	1,262	3	2 0 8

(M = Mo, W). Elle se forme par réaction entre MO_3 et Am_2O_3 provenant de la dissociation thermique de AmO_2.

Le diagramme de poudre du molybdate d'américium-III [$Am_2(MoO_4)_3$] et les paramètres de sa maille sont indiqués dans le tableau V.

Notons que cette structure peut s'expliquer par une substitution lacunaire dans les sites Ca^{2+} de la scheelite : $3Ca^{2+} = 2Am^{3+} + \square$. Cette phase correspondrait au cas limite de la solution solide : $Ca^{2+}_{1-3x}Am^{3+}_{2x}\square_x MoO_4$ lorsque $x = 1/3$.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

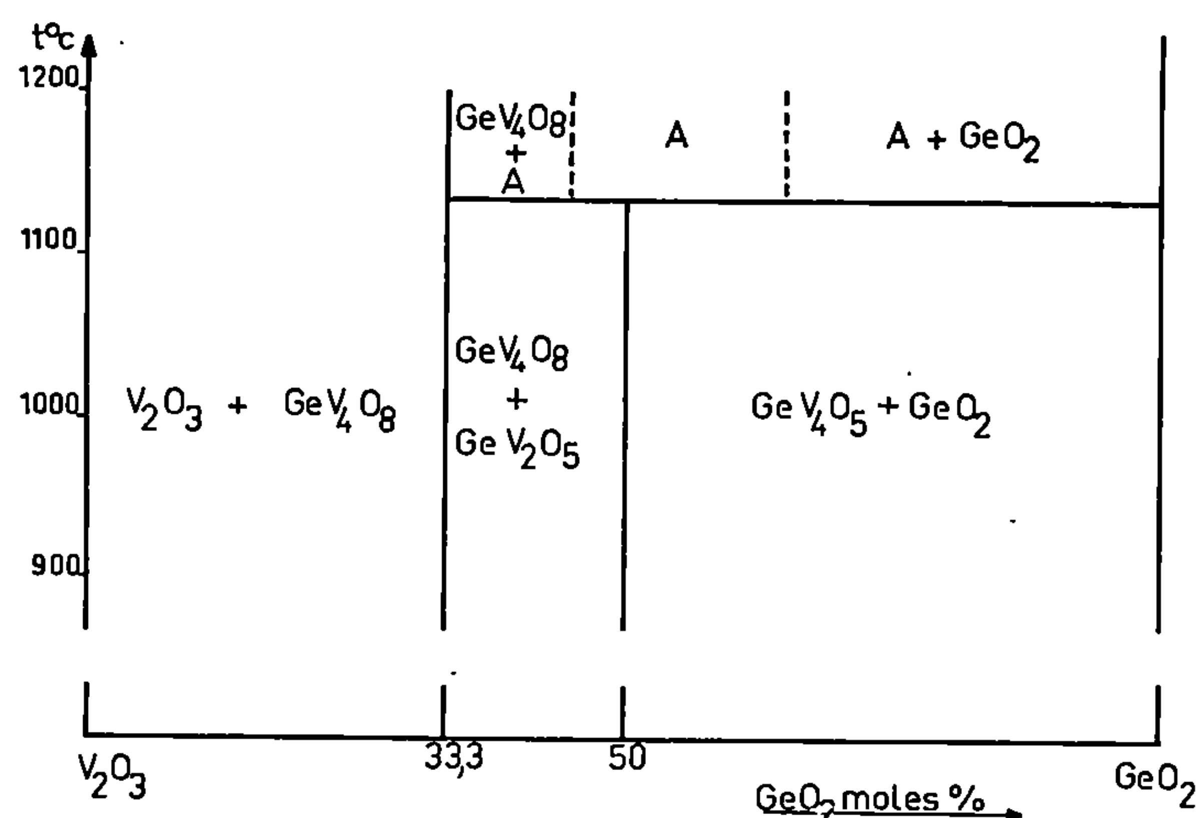
(1) M. Pagès et W. Freundlich, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2181.
(2) W. Freundlich et J. Thoret, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 96.

(*Institut de Physique nucléaire,
11, rue Pierre-et-Marie Curie,
75-Paris, 5e
et Laboratoire de Chimie minérale,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude sur les systèmes* V_2O_3-GeO_2 *et* Ti_2O_3-GeO_2. Note (*) de M. **Daniel Bodiot**, transmise par M. Georges Champetier.

Trois composés nouveaux sont identifiés et caractérisés dans le système V_2O_3-GeO_2 : GeV_2O_5, GeV_4O_8, et une phase A à grand domaine d'existence. Une étude magnétochimique montre que le vanadium est au degré d'oxydation 3+ dans ces composés. Le système Ti_2O_3-GeO_2 donne lieu à une réaction d'oxydo-réduction dans l'état solide.

Les mélanges en proportions variables des oxydes générateurs sont comprimés en pastilles. Les réactions sont effectuées dans des creusets de platine placés dans des ampoules de silice dans lesquelles on a fait le vide, afin d'éviter l'oxydation de V_2O_3, ou de Ti_2O_3, et l'évaporation de GeO_2. Celle-ci est perceptible dès 1000°C.



1. V_2O_3 est préparé selon la méthode habituelle : réduction de V_2O_5 par l'hydrogène à 600°C pendant 2 h, puis à 1000°C pendant 6 h.

L'étude radiocristallographique du système V_2O_3-GeO_2 met en évidence trois phases nouvelles dont les domaines d'existence entre la température ambiante et 1200°C sont représentés sur la figure ci-dessus.

a. GeV_2O_5 est obtenu pur par chauffage du mélange équimoléculaire des oxydes de départ à 900°C pendant 48 h. Son spectre de rayons X est analogue à celui de la cyanite ($SiAl_2O_5$), et peut être indexé dans le système triclinique :

$$a = 7{,}44\ \text{Å},\quad \alpha = 90°,$$
$$b = 8{,}30\ \text{Å},\quad \beta = 101°,$$
$$c = 5{,}61\ \text{Å},\quad \gamma = 106°.$$

GeV_2O_5 est stable thermiquement jusqu'à 1140°C. Au-dessus de cette température une nouvelle phase A apparaît. Cette décomposition se traduit par un accident en analyse thermique différentielle.

b. Une phase A est identifiée au-dessus de 1140°C. Son domaine d'existence est important, mais nous n'avons pu en fixer les limites exactes. Il comprend la composition GeV_2O_5, et s'étend surtout du côté riche en GeO_2. Par trempe, depuis 1200°C, on peut l'obtenir en équilibre métastable à la température ambiante. Son spectre Debye-Scherrer, pour la composition GeV_2O_5, est donné au tableau I.

TABLEAU I.

d_{obs}.	Intensité.	d_{obs}.	Intensité
4,75	f	2,499	tf
4,36	f	2,483	m
4,14	f	2,459	F
4,09	m	2,440	m
3,41	F	2,396	f
3,22	F	2,285	mF
3,16	mF	2,218	mF
2,981	tf	2,045	mF
2,962	F	1,924	f
2,868	tf	1,870	m
2,728	tf	1,564	mF
2,696	mF	1,461	mF
2,649	tf	1,445	m
2,519	tf	1,433	mF

c. GeV_4O_8 est obtenu en phase pure par chauffage du mélange $GeO_2 + 2V_2O_3$ à 1100°C pendant 96 h. Son spectre de diffraction X est très semblable à celui de $GeFe_4O_8$, signalé par Perez y Jorba et Collongues [1]. En se basant sur les angles donnés par ces auteurs pour $GeFe_4O_8$, on peut indexer GeV_4O_8 dans le système triclinique :

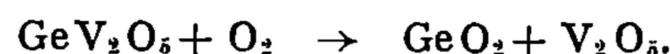
$$a = 6{,}17\ \text{Å},\quad \alpha = 91^\circ,$$
$$b = 11{,}60\ \text{Å},\quad \beta = 90^\circ,$$
$$c = 8{,}21\ \text{Å},\quad \gamma = 93^\circ.$$

Nous avons vérifié, par une étude magnétochimique, que le vanadium était présent au degré d'oxydation 3^+ dans les trois composés décrits. On pouvait craindre en effet une réduction, au moins partielle, de GeO_2 par V_2O_3. L'étude de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de la température montre que ces trois composés sont fortement paramagnétiques, et suivent la loi de Curie-Weiss entre 500 et 800°K. Ce paramagnétisme ne peut être dû qu'aux ions V^{3+} ou V^{4+}. Les valeurs du moment magnétique efficace μ_{eff} et de la constante de Weiss (tableau II), indiquent sans ambiguïté que tout le vanadium est au degré d'oxydation 3^+ dans ces composés.

TABLEAU II.

Composé.	Constante Weiss.	μ_{eff}
V_2O_3	— 960	3,38
GeV_2O_5	—1120	3,35
Phase A (GeV_2O_5)	—1180	3,20
GeV_4O_8	—1020	3,28

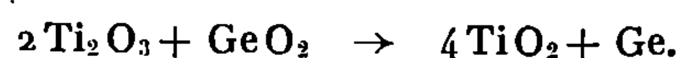
Les trois composés se comportent de manière analogue par chauffage à l'air, suivi à la thermobalance, pour une élévation de température de 100°C/h. Il y a oxydation en une seule étape, avec production de GeO_2 et V_2O_5. Ainsi l'oxydation de GeV_2O_5 triclinique commence à 350°C et est totale à 670°C. L'augmentation de poids observée correspond au passage de tout le vanadium à l'état 5^+ :



$$GeV_2O_5 + O_2 \rightarrow GeO_2 + V_2O_5.$$

Une oxydation similaire est observée entre 340 et 640°C pour la phase A, entre 380 et 720°C pour GeV_4O_8. Les oxydes GeO_2 et V_2O_5 ne donnent pas lieu à la formation de composé intermédiaire, dans nos conditions opératoires, jusqu'à la température de fusion de GeO_2.

2. Avec l'oxyde de titane trivalent, préparé par action du titane sur TiO_2 à 1400°C sous vide, GeO_2 donne une réaction d'oxydoréduction observable par diffraction X dès 400°C :



$$2\,Ti_2O_3 + GeO_2 \rightarrow 4\,TiO_2 + Ge.$$

Cette réaction est totale après chauffage à 700°C pendant 1 h.

(*) Séance du 21 juillet 1969.

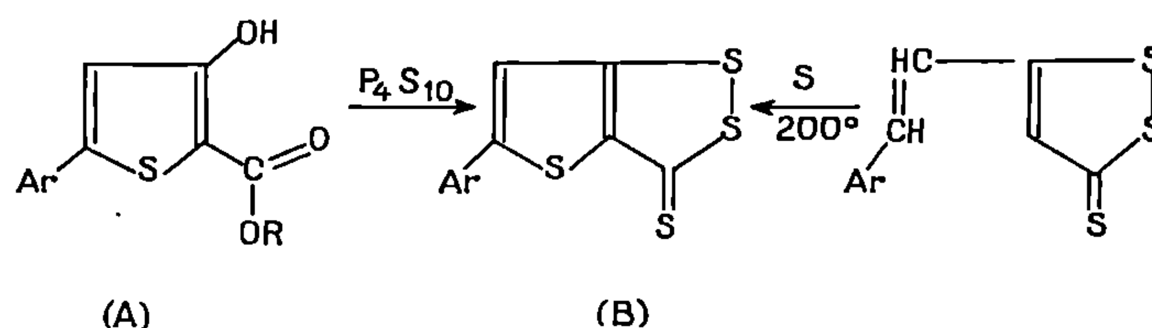
(1) M. Perez y Jorba et R. Collongues, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 275.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris*, 5e
et *Département de Chimie,*
2, *rue Didouche-Mourad, Alger,*
Algérie.)

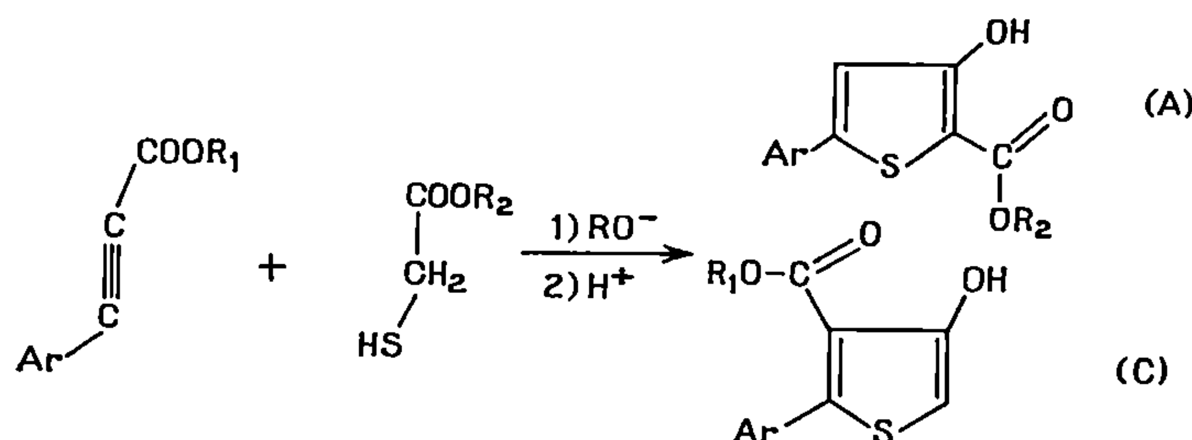
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'aryl-5 thiéno-[3.2-c] dithiole-1.2 thiones-3 et d'aryl-4 thiéno-[3.4-c] dithiole-1.2 thiones-3.* Note (*) de MM. **Joseph Brelivet, Pierre Appriou** et **Jean Teste**, présentée par M. Henri Normant.

Les auteurs ont étudié l'action de P_4S_{10} sur des esters d'acides aryl-5 hydroxy-3 thénoïques-2 et des esters d'acides aryl-2 hydroxy-4 thénoïques-3. Ceci a conduit respectivement aux aryl-5 thiéno-[3.2-c] dithiole-1.2 thiones-3 et aux aryl-4 thiéno-[3.4-c] dithiole-1.2 thiones-3.

La sulfuration par P_4S_{10} des esters d'acides aryl-5 hydroxy-3 thénoïques-2 (A) ([1]), nous a conduit à des aryl-5 thiéno [3.2-c] dithiole-1.2 thiones-3 (B), composés que nous avions déjà synthétisés ([2]) par action du soufre sur des styryl-5 dithiole-1.2 thiones-3.

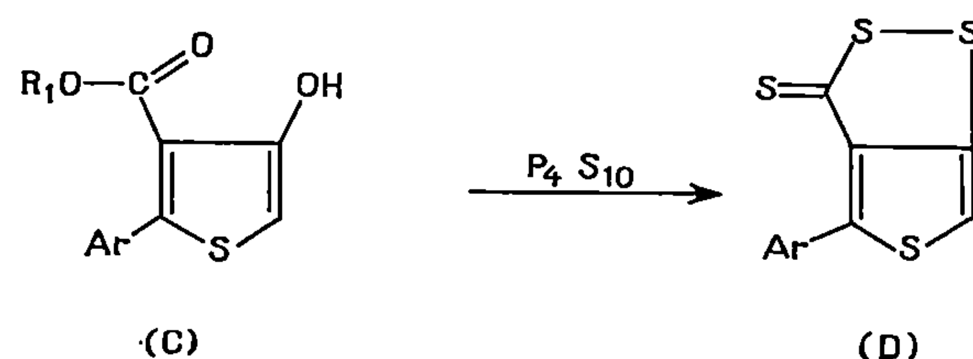


Les composés du type (A) sont aisément accessibles, par des voies différentes [([3]) à ([6])] dont le stade final est en général une cyclisation de Dieckmann. L'une des méthodes courantes [([3]), ([5])] consiste à faire réagir un thioglycolate d'alkyle sur des esters d'acides aryl-propioliques, en présence de méthylate de sodium en suspension dans le benzène. Nous avons étudié les cas où Ar est phényl, para-méthoxyphényl, para-tolyl, thiényl et R_1 et R_2, méthyl ou éthyl; nous avons observé qu'il se formait deux esters thiophéniques (A) et (C) alors que les auteurs cités signalent avoir obtenu un seul ester (A) dans cette condensation.



La formation de ces deux esters en mélange, a été mise en évidence quand Ar est C_6H_5, R_1 étant C_2H_5 et R_2 étant CH_3. La séparation des esters (A) et (C) est effectuée par distillation fractionnée. Le composé (C) est le plus abondant : 60 % du mélange.

Dans certains cas, la séparation de ces esters s'est avérée très difficile, nous avons soumis le mélange à l'action de P_4S_{10} dans le xylène; nous avons toujours obtenu deux thiéno-dithiole-1.2 thiones-3 isomères : (B) déjà connue et (D) non encore décrite.



Nous avons réalisé la préparation univoque de (A), en cyclisant par la soude méthanolique 2 N (4), le produit de condensation d'un thioglycolate d'alkyle sur un aroyl acétate d'éthyle.

De même (C) est obtenu par condensation d'un β-iminoester sur le chlorure de l'acide monochloracétique en présence de pyridine ([5]), puis cyclisation du dérivé obtenu par le sulfure acide de sodium.

L'action de P_4S_{10} sur les composés (A) et (C) est réalisée dans les conditions habituelles de sulfuration des esters β-cétoniques ([7]). On note que (B) est obtenu avec un rendement nettement inférieur à (D). Ceci tient probablement au fait que la chélation entre l'hydrogène du groupement hydroxy et de l'oxygène du carbonyle de la fonction ester, mise en évidence par les spectres de R. M. N. et infrarouge ([6]) est moins importante dans (C) que dans (A). Les composés du type (B) ont été identifiés à des aryl-5 thiéno-[3.2-*c*] dithiole-1.2 thiones-3. La structure de (D) a été établie par l'étude des spectres de masse et de R. M. N. Nous avons pu transformer ces composés du type (D) en dithiole-1.2 ones-3 correspondantes selon une méthode classique ([8]).

TABLEAU.

Ar.	Rdt %.	F (°C).	Formule.	Analyses. % calculés.	Analyses. % trouvés.
Phényl	46,5	118	$C_{11}H_6S_4$	C 49,59 H 2,27 S 48,14	49,96 2,34 47,44
p-méthoxyphényl	33	125	$C_{12}H_8OS_4$	C 48,95 H 2,74 S 43,56	49,01 2,70 43,72
p-tolyl	27	114	$C_{12}H_8S_4$	C 51,39 H 2,87 S 45,73	51,32 2,86 45,52
Thiényl-2	28	106	$C_9H_4S_3$	C 39,67 H 1,48 S 58,85	39,61 1,58 59,17

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — *Préparation des esters* (A) *et* (C). — Nous avons suivi les modes opératoires rappelés précédemment [(4), (5)].

Action de P_4S_{10} *sur les esters.* — On ajoute sous agitation 10 g d'ester à 20 g de P_4S_{10} en suspension dans 250 ml de xylène anhydre bouillant en 10 mn environ; on poursuit le chauffage pendant 20 mn. La phase xylénique est lavée par une solution aqueuse de NaCl, puis par une solution aqueuse de $NaHCO_3$ à 5 %. On chasse le solvant sous vide, le résidu huileux obtenu est repris par du benzène et chromatographié sur colonne d'alumine.

Les aryl-5 thiéno-[3.2-*c*] se présentent sous forme de cristaux jaunes. On n'observe aucune dépression de point de fusion quand on mélange les produits avec des composés préparés selon (2).

Les caractéristiques des aryl-4 thiéno-[3.4-*c*] dithiole-1.2 thiones-3 obtenues, sont rassemblées dans le tableau ci-contre.

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) J. BRELIVET, P. APPRIOU et J. TESTE, 3e *Symposium sur les composés organiques sulfurés*, Caen, 1968.
(2) J. BRELIVET, P. APPRIOU et J. TESTE, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1010.
(3) H. FIESSELMANN, P. SCHIPPRACK et L. ZEITLER, *Chem. Ber.*, 87, 1954, p. 841.
(4) H. FIESSELMANN et F. THOMA, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1907.
(5) A. COURTIN, E. CLASS et H. ERLENMEYER, *Helv. Chim. Act.*, 47, 1964, p. 1748.
(6) H. J. JAKOBSEN et S. O. LAWESSON, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 3331.
(7) L. LEGRAND et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 79.
(8) E. KLINGSBERG, *J. Org. Chem.*, 85, 1963, p. 3244.

(*Laboratoire de Synthèse Organique, Faculté des Sciences de Brest, Avenue Le Gorgeu, 29 N-Brest, Finistère.*)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de la dimérisation du triéthylsilanol en solution diluée dans* CCl_4*; comparaison de l'autoassociation des triméthyltriéthyl et triphényl-silanols en spectroscopie infrarouge et R. M. N.* Note (*) de

MM. **Marc Lindheimer**, **Jacques Rouvière**, Mlle **Arlette Monnier** et M. **Jean Salvinien**, présentée par M. Georges Champetier.

En solution diluée dans CCl_4, les silanols forment plusieurs entités moléculaires (monomères, dimère, polymère) en équilibre entre elles. Nous étudierons dans une première partie la dimérisation du triéthylsilanol à diverses températures; la deuxième partie sera consacrée à une comparaison de l'acidité de ces trois silanols par spectroscopie infrarouge et R. M. N.

1. Dimérisation du triéthylsilanol. — Les densités des solutions de silanol et de CCl_4 variant avec la température, nous avons préféré utiliser comme unités les fractions molaires. En solution assez diluée, le nombre de molécules de donneur est négligeable devant celui de solvant : la fraction molaire est alors proportionnelle à la concentration :

$$x = a\mathrm{C} = \frac{\mathrm{M}CCl_4}{1000\, d CCl_4}\mathrm{C}.$$

La relation de Beer-Lambert $\mathrm{D} = \varepsilon_e \mathrm{C} l$ devient $\mathrm{D} = \varepsilon_x x l$ et il existe en solution diluée une relation linéaire entre la densité optique et la fraction molaire; la figure 1 représente la variation de ε_x avec la température et la fraction molaire. Ces courbes sont à peu près linéaires jusqu'à environ $x_d^0 = 0{,}001$. A chaque température, l'extrapolation de la courbe pour $x_d^0 = 0$ donne la valeur du coefficient limite d'extinction moléculaire ε_x^0 caractéristique du monomère.

Calcul des constantes thermodynamiques. — Un calcul théorique ([1]) nous permet d'écrire :

$$k_{\mathrm{th}(y)} = -\frac{1}{1+y}\frac{(p)_0}{\varepsilon_x^0} \qquad \text{où} \quad y = \frac{x_{df}}{x_d};$$

avec

x_{df}, fraction molaire du dimère fermé;

x_d, fraction molaire du dimère;

$(p)_0$, pente de la courbe $\varepsilon_x = f(x_d^0)$ pour $x_d^0 = 0$.

La valeur de y caractérise l'équilibre $d_0 \rightleftharpoons d_f$, mais ne peut être déterminée; nous admettrons qu'elle est constante avec la température et

choisirons les deux valeurs limites $y = 0$ et $y = 1$. Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

θ.	$k_{(1)}$.	$k_{(0)}$.
25	18,84	37,67
30	17,16	34,31
35	14,64	29,28
40	13,53	27,05
45	12,48	24,95
50	11,11	22,22

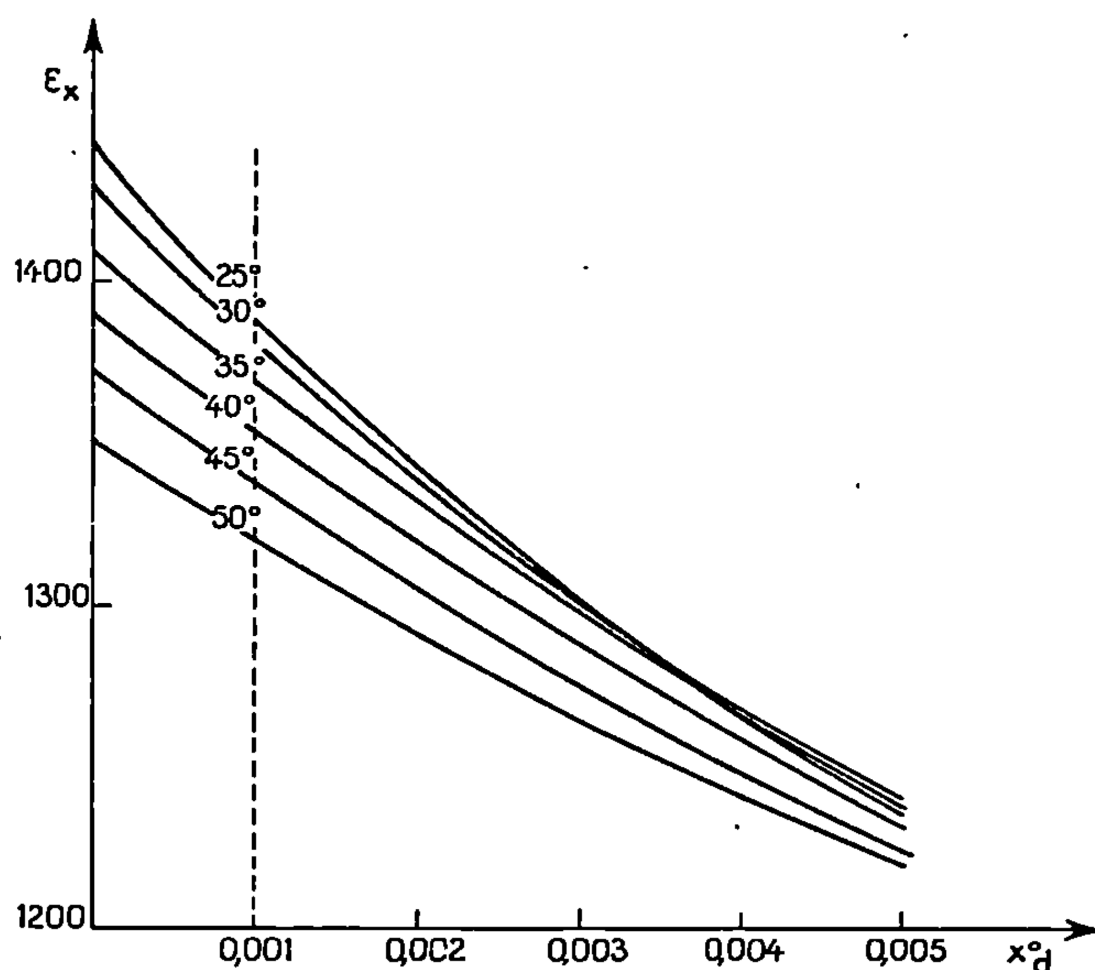


Fig. 1. — Variation isotherme de ε_x en fonction de x_d^0.

Les variations de $\log k_{(0)}$ en fonction de $1/T$ ont permis de déterminer la variation d'enthalpie de la réaction

$$\Delta H = -4 \pm 1 \text{ kcal/mole}.$$

Il faut noter qu'un choix différent pour y conduirait à d'autres valeurs des constantes sans affecter le ΔH.

Calcul des constantes à diverses concentrations. — Si nous supposons que les polymères d'ordre supérieur à 2 sont en quantité négligeable, les variations de k avec x_d^0 sont données par (¹) :

$$k_{(y)} = \frac{(1+y)(\varepsilon_x^0 - \varepsilon_x)\,\varepsilon_x^0}{x_d^0[\varepsilon_x^0(y-1) + 2\varepsilon_x]^2},$$

soit

$$k_{(0)} = \frac{(\varepsilon_x^0 - \varepsilon_x)\,\varepsilon_x^0}{x_d^0(2\varepsilon_x - \varepsilon_x^0)^2} \qquad \text{et} \qquad k_{(1)} = \frac{(\varepsilon_x^0 - \varepsilon_x)\,\varepsilon_x^0}{2x_d^0\varepsilon_x^2}.$$

La figure 2 représente les variations de $k_{(1)}$ et $k_{(0)}$ avec x_d^0 : elle montre, à toutes les températures, que dans le domaine considéré, les valeurs de $k_{(1)}$ sont sensiblement constantes alors que celles de $k_{(0)}$ s'écartent considérablement de la valeur thermodynamique. L'existence d'une majorité de dimères fermés est donc plus probable.

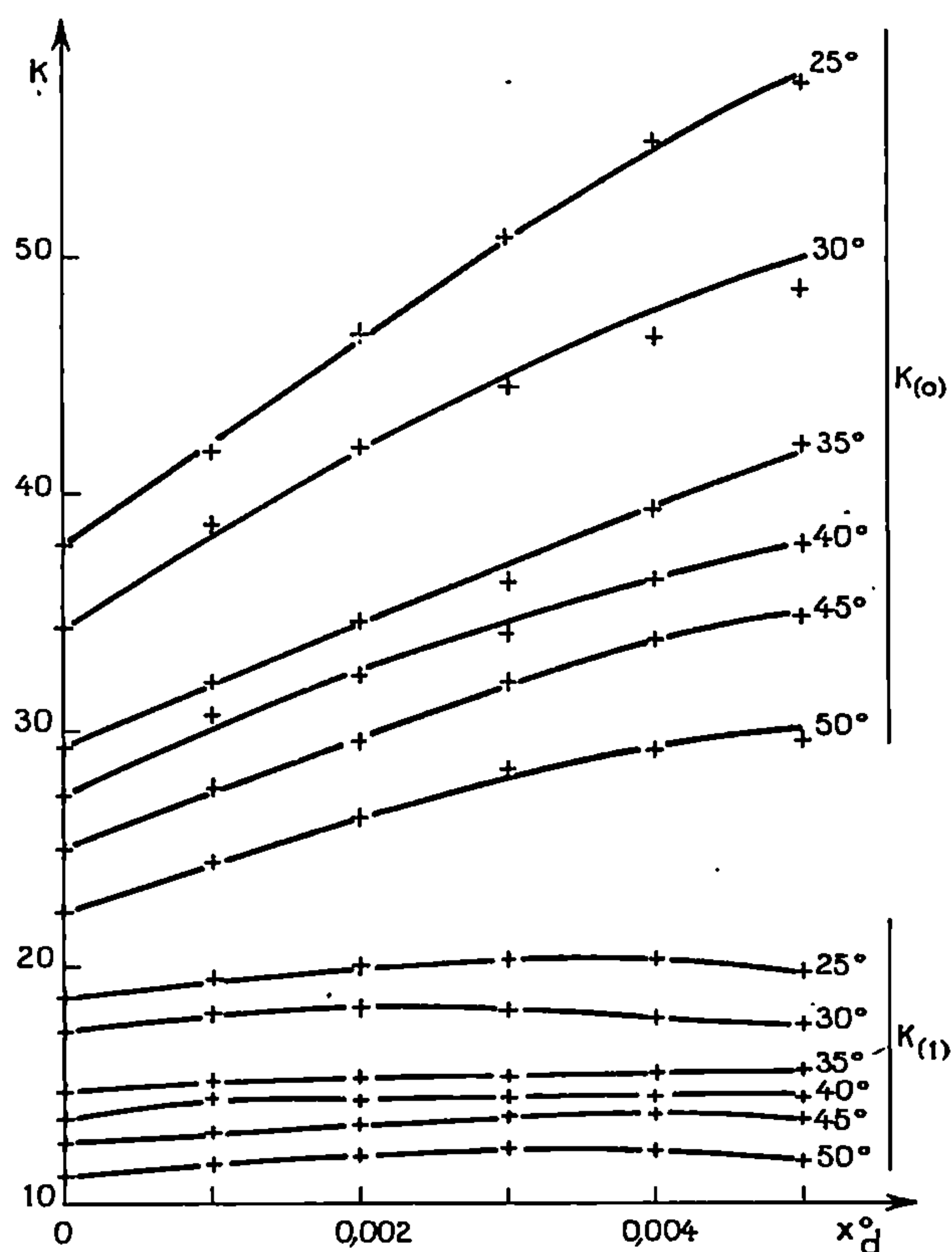


Fig. 2. — Variation isotherme de $k_{(0)}$ et $k_{(1)}$ en fonction de x_d^0.

2. Étude comparée des autoassociations des triméthyl-, triéthyl- et triphényl-silanols. — Le degré d'association intermoléculaire P est défini par

$$P = 100 \frac{\varepsilon_c^0 - \varepsilon_c}{\varepsilon_c^0}.$$

Il a étudié, pour les trois silanols, à température ambiante et les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

C_d^0.	P_{TES}	P_{TMS}.	$P_{T\Phi S}$.
0,025	6,6	11,4	10,1
0,050	11,7	18,7	16,3
0,075	15,8	24,8	–
0,100	19,2	30,3	–
0,125	21,9	35,3	–
0,150	24,2	39,3	–
0,175	26,1	42,8	–

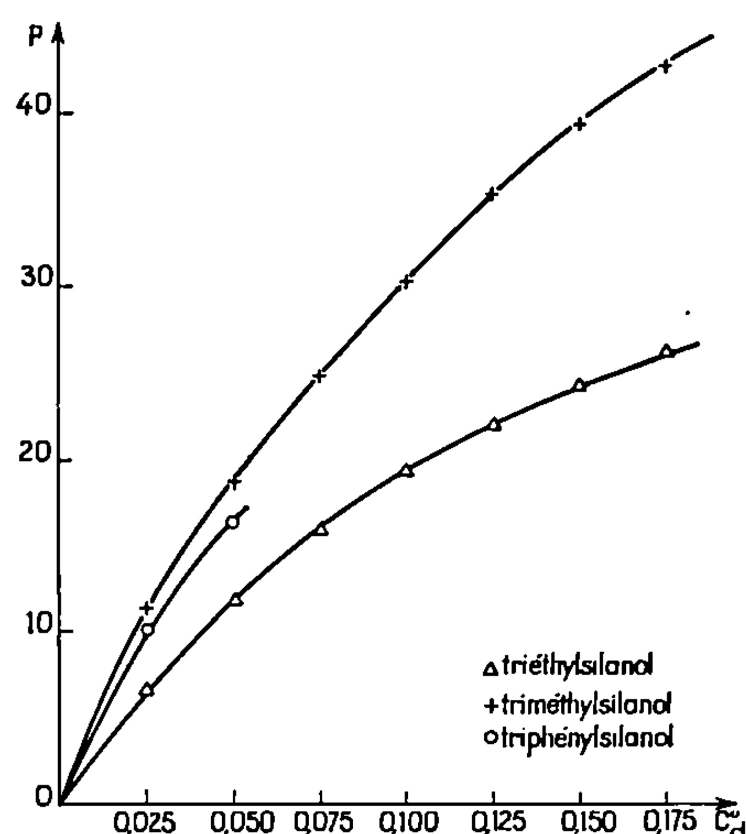


Fig. 3. — Pourcentage d'autoassociation en fonction de la concentration.

La figure 3 représente les variations de ces pourcentages en fonction de la concentration pour les trois silanols. Elle montre une autoassociation plus importante du triméthyl- et du triphényl-silanols par rapport au triéthylsilanol, la solubilité faible du triphénylsilanol dans CCl_4 est un inconvénient pour la détermination correcte de son pourcentage d'autoassociation.

Les résultats obtenus montrent la superposition de deux effets :

— un effet stérique dû à l'encombrement des groupements liés au silicium;

— un effet électrique dû au caractère plus ou moins donneur d'électrons de ces mêmes groupes.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) Article à paraître au *Journal de Chimie physique.*

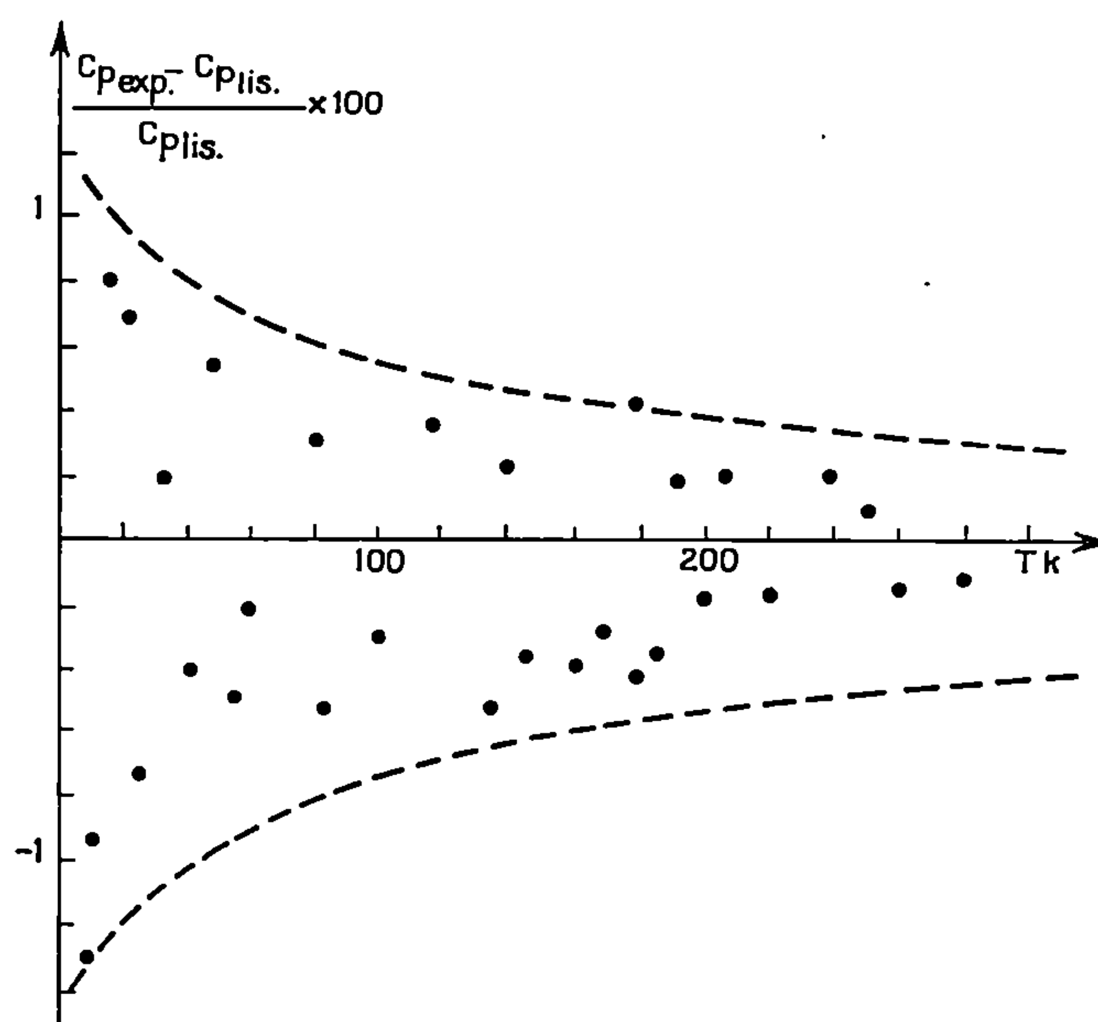
(*Laboratoire de Chimie physique,*
Équipe associée au C. N. R. S. n° 168,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

THERMOCHIMIE. — *Détermination de la capacité calorifique molaire de l'iodate de baryum entre* 10 *et* 650°K. Note (*) de MM. **Jean Bousquet, Michel Diot, André Koob** et **Daniel Mathurin**, transmise par M. Marcel Prettre.

Le manque de données thermodynamiques concernant l'iodate de baryum ($Ba(IO_3)_2$) nous a conduits. afin de permettre le calcul de l'entropie standard $S^0_{298,15}$ et de la variation d'enthalpie, à effectuer la détermination de sa capacité calorifique molairc dans un domaine allant de 10 à 650°K.

Valeurs.	IO_3^- (%).	H_2O (%).
Théorique	69,25	3,56
Expérimentale	69,25 ± 0,05	3,56 ± 0,03

L'iodate de baryum utilisé est obtenu par déshydratation du produit libellé « $Ba(IO_3)_2$ » fourni par « B. D. H. ». L'analysc chimique du composé est portée dans le tableau ci-dessus.



Suivant le domaine de température, nous avons opéré :

a. 10 à 300°K : par calorimétrie adiabatique [1];

b. 300 à 650°K : par calorimétrie isotherme [2].

La cellule utilisée en calorimétrie adiabatique, d'un volume de 35 cm³, est en cuivre. La détermination des températures s'effectue au moyen d'une sonde en platine préalablement étalonnée. La capacité calorifique de la cellule de mesure a été déterminée séparément; seules sont effectuées

les corrections pour la graisse, la soudure et l'hélium. L'échantillon utilisé pour cette détermination pesait, après dégazage, 66,3446 g.

Le calorimètre isotherme est celui mis au point par MM. L. Eyraud et M. Richard. Les mesures ont été effectuées selon la méthode balistique ([3]). Le produit est contenu dans une nacelle en quartz scellée sous vide de la pompe à palettes. L'échantillon utilisé pesait 0,51865 g.

Les valeurs portées dans le tableau ci-après ont été calculées à partir du lissage des points expérimentaux; de même, les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont obtenues à partir des équations de lissage.

T (°K).	C_p (cal.mole⁻¹).	S^0 (cal.°K⁻¹.mole⁻¹).	$H^0_T - H^0_0$ (cal.mole⁻¹).	$-(G^0 - H^0_0)$ (cal.mole⁻¹).
10	1,011	0,524	3,13	1,609
15	1,816	1,083	10,66	5,586
20	2,720	1,727	21,96	12,58
25	3,721	2,440	38,03	22,97
30	4,789	3,214	59,39	37,08
40	7,382	4,939	119,9	77,64
50	10,14	6,880	207,4	136,58
60	13,03	8,982	323,2	215,78
70	16,04	11,22	468,4	316,67
80	19,19	13,56	644,5	440,46
90	22,47	16,01	852,7	588,24
100	25,91	18,55	1 094,4	760,98
120	31,19	23,77	1 661,9	1 306,3
140	35,15	28,89	2 333,5	1 711,0
160	37,82	33,77	3 065,4	2 509,5
180	39,18	38,32	3 837,5	3 059,7
200	40,72	42,54	4 631,2	3 868,7
220	41,77	46,47	5 454,9	4 759,3
240	42,62	50,14	6 297,8	5 725,9
260	43,31	53,58	7 155,8	6 763,5
280	43,91	56,82	8 026,8	7 867,8
300	44,48	59,86	8 924,3	9 034,9

T (°K).	$W_{exp} = (H^0_T - H^0_{298})_{exp}$ (kcal.mole⁻¹).	$W_{liss} = (H^0_T - H^0_{298})_{liss}$ (kcal.mole⁻¹).	$W_{exp} - W_{liss}$.	C_p (cal.mole⁻¹).
298	0	0,022	0,022	42,99
379	3,716	3,748	0,032	49,34
427	6,157	6,172	0,015	51,53
473	8,567	8,579	0,012	53,03
534	11,754	11,860	0,011	54,45
573	14,201	13,997	0,020	55,14
603	15,713	15,658	0,054	55,57
655	18,451	18,565	0,114	56,19

Afin de mettre en évidence la précision de nos mesures dans le domaine 5-300°K, nous avons porté sur la figure, $(C_{p_{exp}} - C_{p_{lissé}}/C_{p_{lissé}}$ en fonction de la température.

La précision des résultats obtenus au moyen du calorimètre à chute est sensiblement indépendante de la température et estimée à environ 3 %.

Ce travail nous a permis de déterminer :

$$S^0_{298,15} = 59,59 \text{ cal.degré}^{-1}.\text{mole}^{-1},$$
$$S^0_{273,15} = 55,73 \text{ cal.degré}^{-1}.\text{mole}^{-1},$$

De plus, l'intérêt pratique de connaître pour le domaine 300-650°K, une équation unique représentant la variation de la capacité calorifique en fonction de la température, nous a conduits à adopter :

$$Cp = 59,64 - 1,48 \frac{10^6}{T^2} \text{ cal.mole}^{-1}.$$

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) J. Bousquet, M. Diot et M. Roubin, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 861.

(2) L. Eyraud, J. L. Petit et L. Sicard, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1740; M. Richard, *Thèse*, Lyon, 1963.

(3) A. Guillon, *Thèse*, Lyon, 1966.

(*Laboratoire de Chimie minérale*
de l'Institut National
des Sciences appliquées de Lyon,
associé au C. N. R. S.,
20, avenue Albert-Einstein,
69-Villeurbanne, Rhône.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Géométrie des glissements produits par indentation sur une face* (111) *d'un monocristal de cuivre.* Note (*) de MM. **André-L. Coulet**, **Fernand Minari** et **Lucien Capella**, présentée par M. Jean Wyart.

L'examen des lignes de glissement produites par indentation sur un monocristal de cuivre et des attaques chimiques effectuées à des niveaux de profondeur croissante sous la surface nous ont permis de dresser une topographie des plans de glissement dans lesquels les dislocations activées ou créées par la contrainte appliquée vont se mouvoir et interagir.

La répartition des lignes de glissement produites sur la surface d'un monocristal de cuivre par la pression d'un pénétrateur conique a été décrite dans une précédente Note [1].

La pression d'une bille conduit à une répartition similaire (*fig.* 1) qui a été décrite et analysée par L. D. Dyer [2] dans le cas d'une face (001). Nous proposons ici un modèle géométrique simple rendant compte des phénomènes observés dans le cas d'une face (111) déformée par la pression d'une bille en carbure de tungstène de 0,8 mm de diamètre et sous une charge de 50 g.

Pour mettre en évidence les dislocations dans la zone déformée, des attaques chimiques de la surface du monocristal ont été faites grâce au réactif de Young [3]. Cette opération est répétée à différents niveaux après décapages électrolytiques successifs de la face du cristal.

Une représentation de la déformation en volume est donnée par l'ensemble de ces sections. Les figures 2 à 5 en représentent quelques-unes.

L'attaque effectuée immédiatement après l'indentation fait apparaître autour de l'empreinte des zones à grande densité de dislocations s'étendant préférentiellement dans les directions $[\bar{1}\bar{1}2]$, $[2\bar{1}\bar{1}]$, $[\bar{1}2\bar{1}]$ et à un degré moindre dans les directions opposées. L'ensemble de ces figures de corrosion s'inscrit approximativement dans un triangle. Une simple comparaison de dimensions permet de constater que la distance suivant la direction $[\bar{1}\bar{1}2]$ du centre de l'empreinte au « sommet » de ce triangle est égale à la distance du centre de l'empreinte à la ligne de glissement la plus éloignée mesurée suivant la même direction (*fig.* 6).

Du niveau zéro (*fig.* 2) au niveau — 200 μ (*fig.* 3), l'aire occupée par les figures d'attaque décroît; au contraire, pour des niveaux plus profonds (*fig.* 3 à 5), cette aire augmente mais la concentration des dislocations y diminue. Cette diminution s'observe d'abord vers les sommets du triangle (*fig.* 4). Puis les zones de concentration maximale de dislocations se localisent au voisinage du centre dans les trois directions $[121]$, $[11\bar{2}]$, $[\bar{2}11]$; l'aire de ces zones décroît avec la profondeur (*fig.* 5).

Ces observations nous conduisent à envisager le mécanisme de la déformation de la manière suivante.

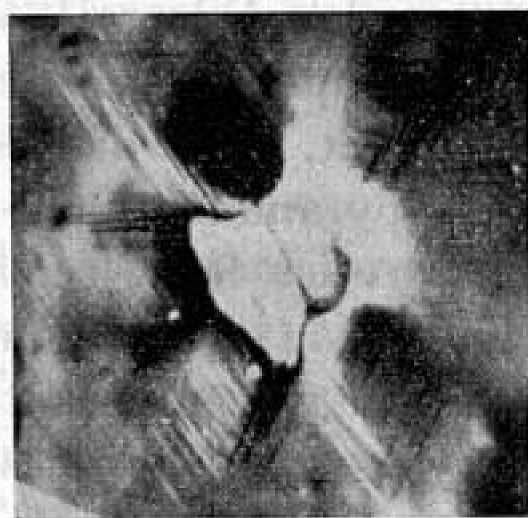


Fig. 1.

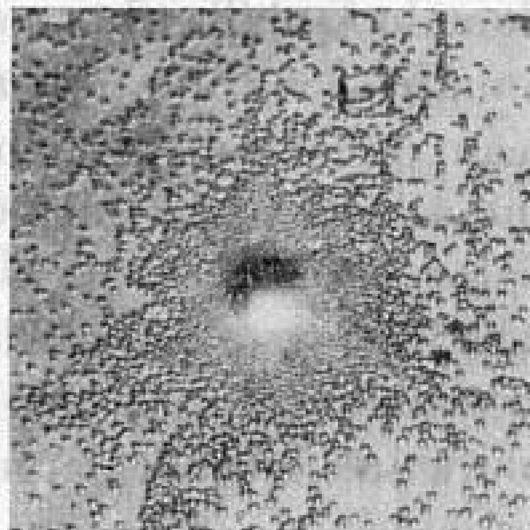


Fig. 2.

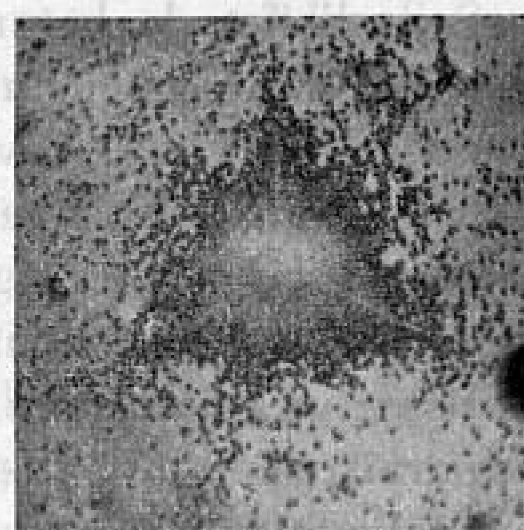


Fig. 3.

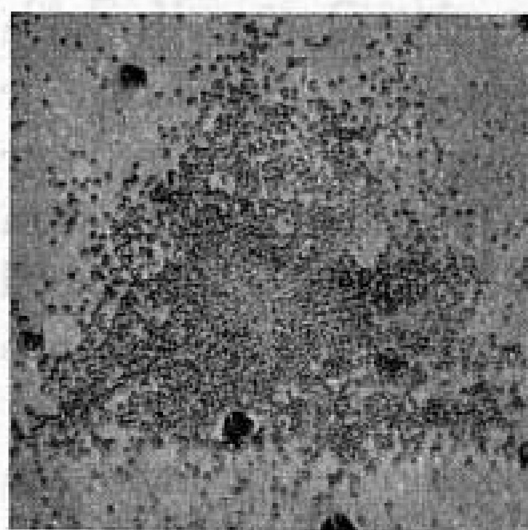
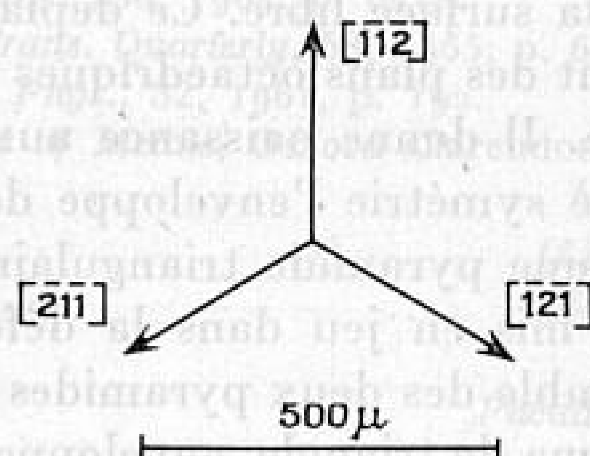


Fig. 4.



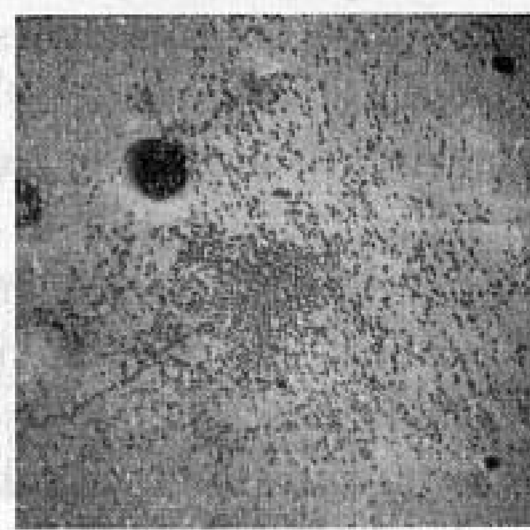


Fig. 5.

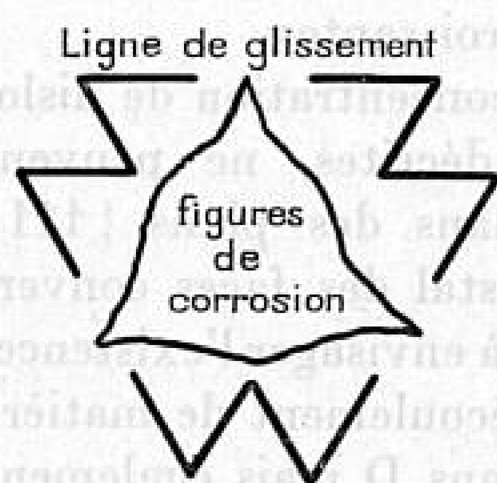


Fig. 6.

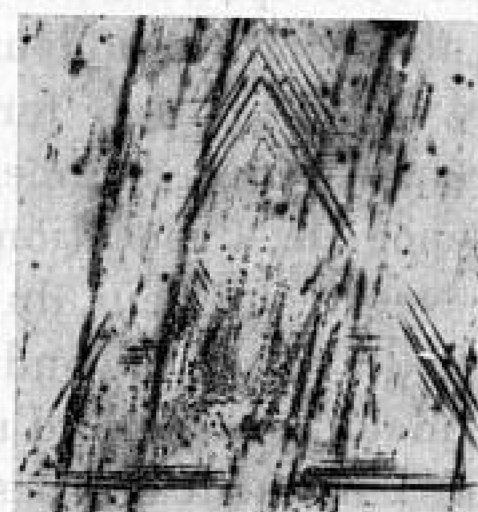


Fig. 7.

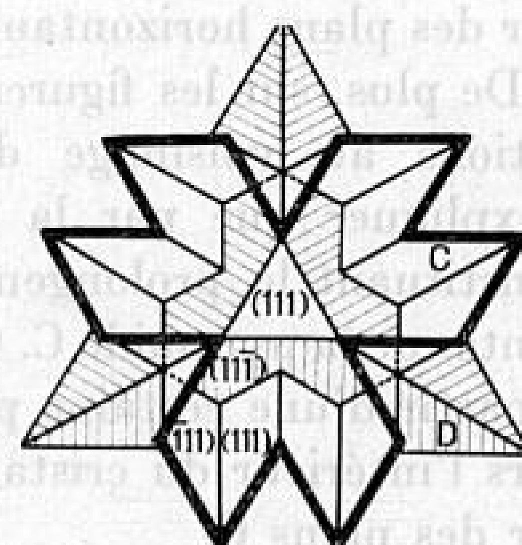


Fig. 9.

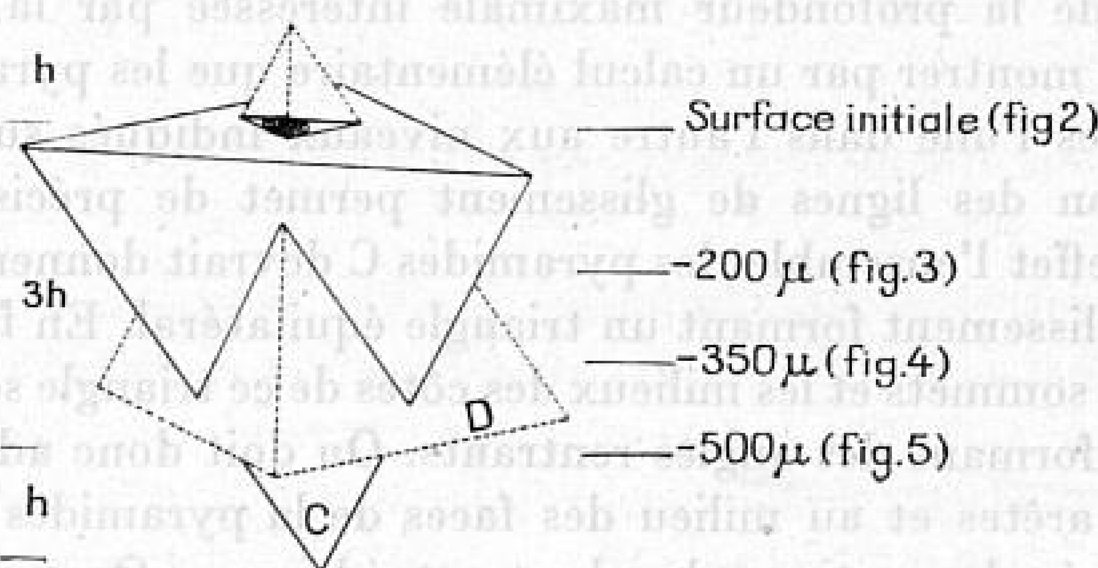


Fig. 8.

Sous l'effet de la pression de la bille, le mouvement des dislocations produit un déplacement de matière vers l'intérieur du cristal par glissement sur des plans { 111 } divergeant à partir de la région de contact. Étant donné la symétrie de la face étudiée ces plans forment des pyramides triangulaires (la pyramide la plus externe D sera celle dont les faces sont tangentes au cercle délimitant le contact de la bille) (*fig.* 8). Une indentation faite sur un échantillon mince confirme d'ailleurs ce point de vue en faisant apparaître à la face postérieure du cristal l'émergence de plans octaédriques appartenant bien à ces pyramides (*fig.* 7).

Par analogie avec la déformation des milieux isotropes [4], on peut penser que les contraintes introduites provoquent également un déplacement de matière vers la surface libre. Ce déplacement ne peut se faire que par glissement suivant des plans octaédriques divergeant de l'intérieur du cristal vers la surface. Il donne naissance aux marches observées sur la figure 1. Par raison de symétrie l'enveloppe de ces plans doit être en première approximation une pyramide triangulaire C. Le schéma général des plans de glissement mis en jeu dans la déformation est représenté sur la figure 8 par l'ensemble des deux pyramides C et D.

En accord avec ce schéma, le triangle, enveloppe des figures de corrosion sur les figures 2 et 3, reste inscrit dans la section de la pyramide C par des plans horizontaux de plus en plus profonds. De même l'élargissement du triangle sur les figures 3 à 5 correspond à des sections de la pyramide D par des plans horizontaux situés à des profondeurs croissantes.

De plus, sur les figures 4 et 5, les zones de forte concentration de dislocations au voisinage du centre, précédemment décrites, ne peuvent s'expliquer que par la présence de dislocations dans des plans { 111 } constituant le prolongement vers l'intérieur du cristal des faces convergentes de la pyramide C. Ce dernier fait nous conduit à envisager l'existence, à partir d'une certaine profondeur du moins, d'un écoulement de matière vers l'intérieur du cristal, non seulement sur des plans D mais également sur des plans C.

La mesure du diamètre de l'aire de contact de la bille, de la distance du centre de l'empreinte à la ligne de glissement la plus éloignée, et la connaissance de la profondeur maximale intéressée par la déformation, permettent de montrer par un calcul élémentaire que les pyramides C et D sont imbriquées l'une dans l'autre aux niveaux indiqués sur la figure 8.

L'observation des lignes de glissement permet de préciser le modèle ci-dessus. En effet l'ensemble des pyramides C devrait donner, à la surface, des lignes de glissement formant un triangle équilatéral. En fait la figure 1 montre que les sommets et les milieux des côtés de ce triangle sont remplacés par des lignes formant des angles rentrants. On doit donc admettre l'existence, sur les arêtes et au milieu des faces de la pyramides C, de dièdres rentrants formés de portions de plans octaédriques. On peut remarquer d'ailleurs que c'est dans ces régions, où les interactions entre les divers

systèmes de glissement doivent être les plus importantes, que se localisent les concentrations maximales de dislocations aux niveaux voisins de la surface.

En tenant compte de ces remarques, on obtient la configuration de plans de glissement donnée sur la figure 9. Dans cette figure sont représentées les pyramides D et C (cette dernière avec ses dièdres rentrants) vues suivant l'axe ternaire pour un observateur situé au-dessus du cristal. La ligne en traits forts représente la trace des plans C émergeant à la surface de l'échantillon.

(*) Séance du 30 juin 1969.

(1) F. MINARI, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6418.
(2) L. D. DYER, *A. S. M. Trans. Quarterly*, 58, 1965, p. 620.
(3) F. W. YOUNG, *J. Appl. Phys.*, 32, 1961, p. 192.
(4) D. TABOR, *The Hardness of Metals*, Oxford Clarendon Press, 1951.

(Laboratoire des Mécanismes de la Croissance cristalline associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences Saint-Jérôme, traverse de la Barasse, 13-Marseille, 13e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de formation de la liaison* Si—C *à partir de cétones et de chlorosilanes en présence de magnésium.* Note (*) de M. **Raymond Calas**, Mme **Claude Biran**, MM. **Jacques Dunogues** et **Norbert Duffaut**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs montrent que l'action d'un organochlorosilane sur diverses cétones, en présence de magnésium et dans certains solvants tels que l'hexaméthylphosphotriamide ou la tétraméthylurée, conduit aux homologues C-siliciés des alcools tertiaires correspondants.

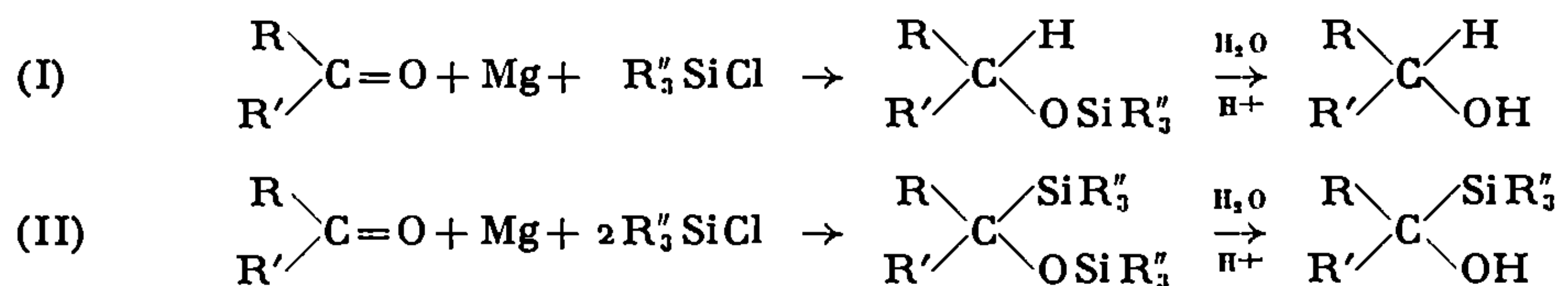
Ces recherches font suite à nos travaux concernant l'action de chlorosilanes sur divers dérivés carbonylés en présence de magnésium.

— Dans le cas de cétones aromatiques non énolisables, nous avions obtenu au sein du tétrahydrofuranne le dérivé disilicié du pinacol correspondant, se scindant par chauffage en radicaux libres ([1]).

— Dans le cas de cétones énolisables, la réaction, plus complexe, conduisait en outre à l'alcoxy- et à l'énoxysilane ([2]).

Afin d'essayer de fixer le groupe triméthylsilyle au carbone du groupe carbonyle, nous avons étudié cette réaction dans le cas de cétones telles que la β-benzopinacolone et la triméthylacétophénone, non énolisables et suffisamment encombrées pour éviter ou du moins limiter la pinacolisation. Les essais ayant été positifs, nous avons observé par la suite que la pinacolisation ne nous empêchait pas de parvenir aux mêmes résultats, aussi avons-nous pu effectuer un travail complet sur la benzophénone; dans ce cas, le produit final étant connu, notre étude en a été facilitée.

Ainsi, dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) ou la tétraméthylurée (TMU), nous avons réalisé les réactions suivantes :



Les conditions opératoires nous ont permis d'orienter la réaction selon (I) ou (II).

Réaction (I). — En ajoutant goutte à goutte, sous agitation, 10,8 g (0,1 mole) de triméthylchlorosilane à une suspension de 2,4 g (0,1 at-g) de magnésium dans une solution de 18,2 g (0,1 mole) de benzophénone dans 120 ml de HMPT, une réaction exothermique se produit.

On règle la vitesse d'addition de manière à ne pas dépasser une température de 45° dans le milieu réactionnel et, en maintenant cette température

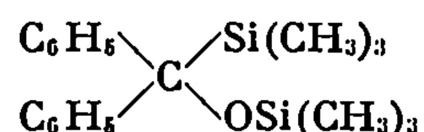
pendant 2 h supplémentaires, le magnésium disparaît. L'hydrolyse effectuée en milieu légèrement chlorhydrique, suivie d'extraction à l'éther, conduit au diphénylméthoxytriméthylsilane (A), de formule $(C_6H_5)_2CHOSi(CH_3)_3$ (18 g; Rdt 60 %; $É_2$ 120-121°), souillé d'un peu de benzhydrol. L'hydrolyse acide prolongée, dans un mélange alcool-acétone au reflux, conduit au benzhydrol (F 69°).

Dans des conditions opératoires semblables (température de réaction 45-50°) la β-benzopinacolone et la triméthylacétophénone ont donné les résultats suivants :

Cétone.	Alcoxysilane.	Alcool.
$C_6H_5COC(C_6H_5)_3$	$C_6H_5CH[OSi(CH_3)_3]C(C_6H_5)_3$ (F 149°; Rdt 40 %)	$C_6H_5CHOHC(C_6H_5)_3$ (F 153°)
$C_6H_5COC(C_6H_5)_3$ (avec le triphénylchlorosilane)	$C_6H_5CH[OSi(C_6H_5)_3]C(C_6H_5)_3$ (F 232°; Rdt 51 %)	(l'alcoxysilane n'a pas été hydrolysé)
$C_6H_5COC(CH_3)_3$	$C_6H_5CH[OSi(CH_3)_3]C(CH_3)_3$ ($É_{25}$ 125-128°; Rdt 70 %)	$C_6H_5CHOHC(CH_3)_3$ (F 45°)

Ces divers composés ont été identifiés par microanalyse, spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire. En outre, nous avons vérifié que les alcools sont identiques à ceux que nous avons obtenus par réduction des cétones correspondantes. Signalons que des dérivés alcoxysiliciés du type (A) ont été préparés par Gilman et coll., par action sur la benzophénone de composés tels que le triphénylsilyl-lithium [(3), (4)].

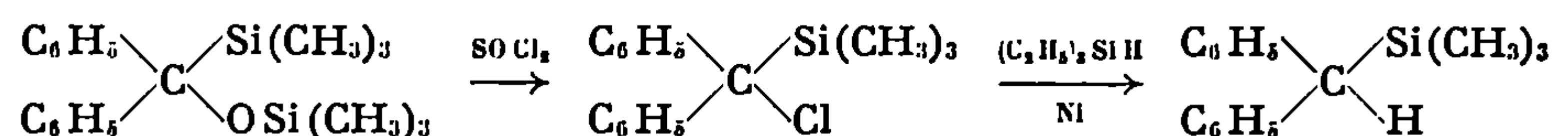
Réaction II. — En ajoutant goutte à goutte sous agitation, 18,2 g (0,1 mole) de benzophénone en solution dans 80 ml de HMPT à 2,4 g (0,1 at-g) de magnésium en suspension dans une solution de 32,5 g (0,3 mole) de triméthylchlorosilane dans 60 ml de HMPT, une réaction exothermique se produit. En réglant la vitesse d'addition de façon que la température du milieu réactionnel ne dépasse pas 45° et en maintenant cette température 2 h après la fin de l'addition, le magnésium disparaît. Après hydrolyse légèrement acide et extraction à l'éther, nous avons isolé par distillation 21 g de (diphényltriméthylsilyl)méthoxytriméthylsilane, (B) (Rdt 65 %; $É_1$ 136-138°) de formule



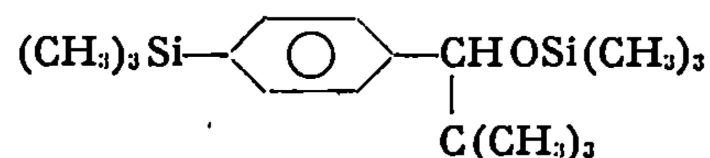
La structure de (B) a été établie par spectrographie infrarouge, résonance magnétique nucléaire et spectrographie de masse. Elle a été confirmée par voie chimique :

1° Le traitement de ce composé par le chlorure de thionyle donne le diphénylchlorométhyltriméthylsilane ($É_1$ 145-148°) qui, par réaction d'échange avec le triéthylsilane en présence de nickel (catalyseur préparé

par réduction de chlorure de nickel par le triéthylsilane), conduit au diphénylméthyltriméthylsilane (F 73°) selon le schéma

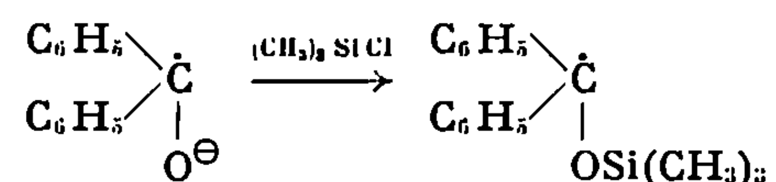


La triméthylacétophénone conduit à des résultats similaires, mais si nous opérons dans la TMU à une température de 80-100°, nous obtenons, au lieu du composé de type (B), l'isomère de formule



donnant par hydrolyse l'alcool correspondant (F 50°).

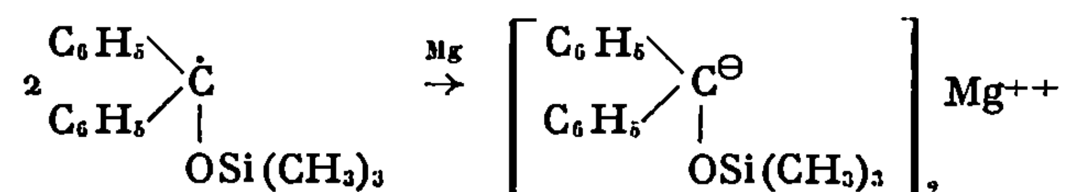
Mécanismes réactionnels. — Le mécanisme de la réaction paraît comporter, dans un premier stade, la formation en présence de magnésium d'un ion radical qui peut fixer un groupe triméthylsilyle pour donner le radical alcoxysilicié correspondant, le chlore s'éliminant sous forme de chlorure de magnésium; par exemple, avec la benzophénone :



Ce radical pourrait subir plusieurs évolutions :

Duplication. — Ce phénomène ne modifie pas le résultat car le dérivé de pinacolisation réagit sur le magnésium pour donner le composé du type (A) en l'absence de chlorosilane ou (B) en présence de chlorosilane.

Formation, en présence du magnésium d'un ion négatif :



susceptible de fixer un groupe triméthylsilyle pour donner (B) (la formation de liaisons C—Mg peut également être envisagée).

Enfin, nous avons mis en évidence dans la synthèse (I) des quantités importantes de (A) avant l'hydrolyse, l'hydrogène étant donc emprunté au milieu, ce qui n'est pas surprenant compte tenu des résultats obtenus par H. Normant et coll. [6] dans leur étude des propriétés de l'hexaméthylphosphotriamide en présence de métaux alcalins.

Au point de vue pratique, quel que soit le mécanisme, l'action d'organochlorosilanes sur certaines cétones en présence de magnésium nous a permis de préparer les homologues C-siliciés des alcools tertiaires correspondants.

Il est à noter que le magnésium, en dehors de la préparation des organosilanes par voie magnésienne classique, a été relativement peu utilisé en chimie organosilicique, surtout par rapport aux métaux alcalins.

Cette Note, ainsi que divers résultats tels que la synthèse de disilanes et de disiloxanes mixtes ([7]) ou la réduction de chlorosilanes en hydrogénosilanes ([8]) en présence de magnésium, permettent de penser que ce métal, à la faveur de solvants comme le HMPT ou la TMU doit jouer, en chimie organosilicique, un rôle important.

Nous nous proposons de généraliser cette étude en essayant d'appliquer ce type de réaction à divers composés tels que les aldéhydes, les imines, les nitriles et les esters.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

([1]) R. Calas, N. Duffaut, C. Biran, P. Bourgeois, F. Pisciotti et J. Dunogues, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 322.

([2]) R. Calas, J. Dunogues, N. Duffaut et C. Biran, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 494.

([3]) H. Gilman et T. C. Wu, *H. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 2935.

([4]) H. Gilman et G. D. Lichtenwalter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 607.

([5]) A. G. Brook, C. M. Warner et M. E. Mac Griskin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 981.

([6]) H. Normant, T. Cuvigny et G. Martin, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 124.

([7]) N. Duffaut, J. Dunogues et R. Calas, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 367.

([8]) Brevet français n° SC 3558 déposé le 16 juin 1969.

(Laboratoire de Chimie organique et Laboratoire des Composés organiques du Silicium et de l'Étain associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Les divers modes d'évolution des photooxydes 1-4 des anthracènes dialcoxylés en 1-4. Cas des photooxydes de dibenzyloxy-1.4 anthracènes.* Note (*) de MM. **Jean Rigaudy**, **Régis Dupont** et **Nguyen Kim Cuong**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Du fait de sa relative stabilité, le photooxyde II*b* du dibenzyloxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène se prête à l'étude des transformations chimiques et photochimiques variées des photooxydes de ce type. Celles-ci sont rapportées en les comparant à celles que subit l'analogue non phénylé II*a*.

Diverses transformations chimiques ou photochimiques ont déjà été mises en évidence chez plusieurs photooxydes 1-4 d'anthracènes dialcoxylés en 1-4, toutefois dans les cas examinés jusqu'à présent, celui du photooxyde de diméthoxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène [(1) à (4)] ou ceux des photooxydes de dialcoxy-1.4 anthracènes dépourvus de phényles en méso, tels que II*a* (5), toute étude détaillée est rendue malaisée par la dissociation spontanée que subissent rapidement ces composés dès la température ordinaire. L'observation faite anciennement par G. Bichet (6) d'une stabilité très exceptionnelle, à l'état solide, du photooxyde du dibenzyloxy-1.4 diphényl-9.10 anthracène I *b* nous a conduits à inclure ce dernier dans le champ de nos investigations. Ce photooxyde, $C_{40}H_{30}O_4$, F_{inst} 170-180°C (décomp.), s'obtient facilement pur, à température ordinaire, en soumettant à l'irradiation d'un arc au mercure (« Philips SP 500 »), filtrée à 400 nm (KNO_2), une solution de I*b* dans le tétrahydrofuranne (THF). Contrairement à ce qui avait été admis à l'origine, il possède évidemment la structure II*b* d'un photooxyde 1-4, ainsi que le montrent l'allure diphényl-naphtalénique de son spectre ultraviolet et les résultats de son hydrolyse qui seront rapportés ci-après.

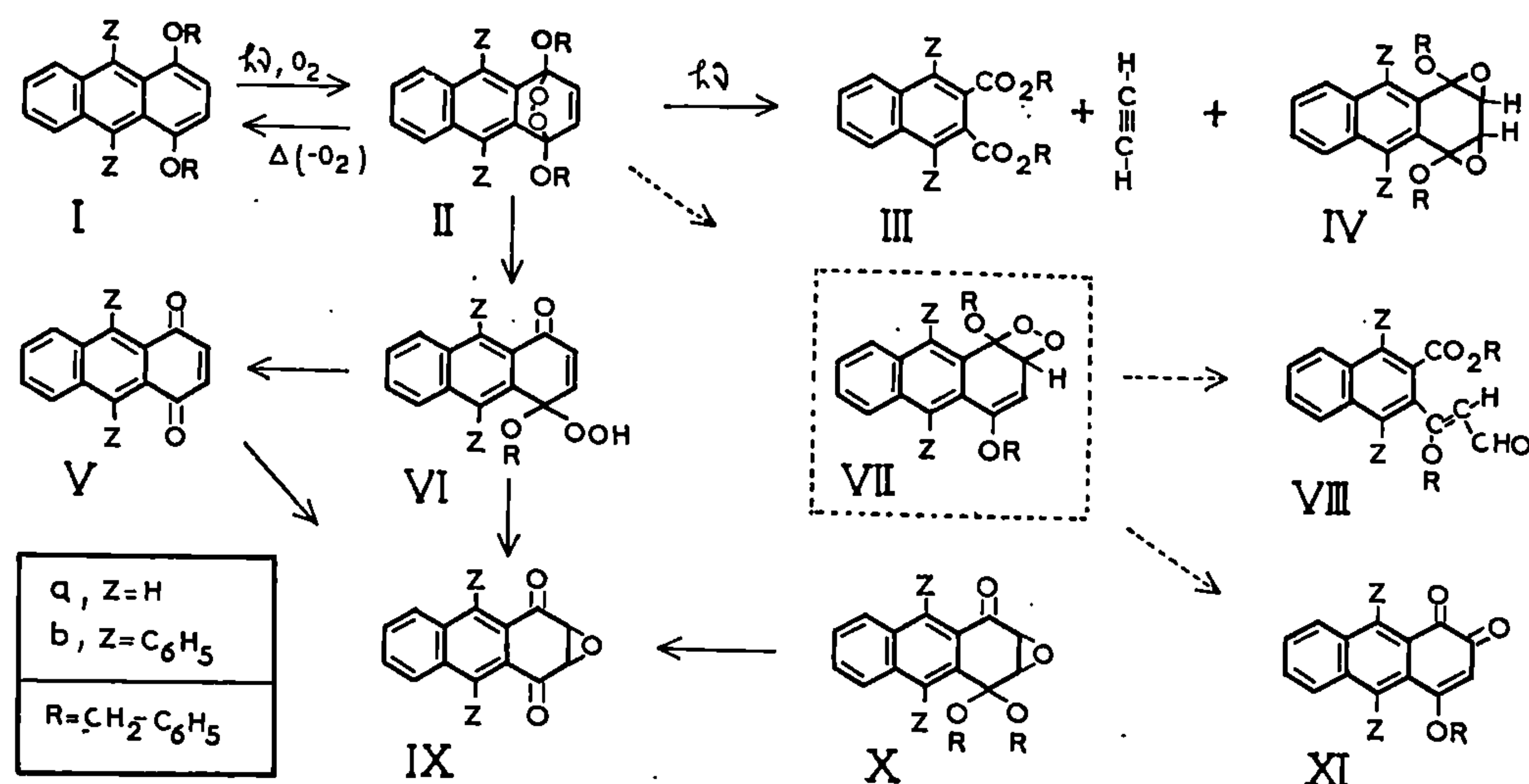
L'étude comparée de II*b* et de II*a* nous permet maintenant de distinguer les modes d'évolution suivants pour ces deux photooxydes :

a. Dissociation avec libération d'oxygène. — Processus principal de décomposition thermique des photooxydes II à l'état solide, cette réaction est également la seule que nous ayons observée par maintien de ces photooxydes en solution dans la pyridine. Toutefois, elle s'y trouve nettement accélérée, puisqu'après 36 h de repos à température ordinaire, le taux de dissociation de II*b* à l'état dissous dépasse 50 % alors qu'il demeure pratiquement nul pour le solide (6).

b. Hydrolyse acide. — Comme c'est le cas pour les photooxydes analogues [(1), (4)] et en particulier pour II*a* (5), l'action à température ordinaire d'une solution aqueuse de HCl 2 N sur II*b*, dissous dans un égal volume de THF, détermine une hydrolyse rapide en diphényl-9.10 anthraquinone-1.4, V*b*. Toutefois, si cette hydrolyse est effectuée à — 70°C avec

un acide beaucoup plus dilué (HCl 0,1 N), il est possible d'isoler, en rendements élevés (jusqu'à 95 %), l'hydroperoxyde intermédiaire, VI *b*, $C_{33}H_{24}O_4$, F_{inst} 192°C (décomp.) (méthanol), qui fournit presque quantitativement la quinone V *b* lorsqu'on le traite par HCl 2 N, ou lorsqu'on le réduit à froid par la triphénylphosphine.

Sous l'effet des alcalis dilués, l'hydroperoxyde VI *b* subit très facilement la transformation en époxy-2.3 dihydro-2.3 diphényl-9.10 anthraquinone-1.4, IX *b*, que nous avions brièvement signalée auparavant ([2]). Ainsi, après addition d'une faible quantité de soude 0,1 N ou d'une solution



moléculaire de Na_2CO_3 à VI *b*, dissous en THF, on ne recueille que l'époxydicétone IX *b*, $C_{26}H_{16}O_3$, F_{inst} 274°C (méthanol) (Rdt 90 %) [IR(KBr) : $\nu_{C=O}$ à 1705 cm^{-1}], laquelle a été obtenue par ailleurs en époxydant la diphényl-9.10 anthraquinone-1.4 par H_2O_2 en milieu alcalin.

Dans la série non phénylée, l'hydroperoxyde VI *a* s'est révélé trop instable pour qu'on puisse l'isoler à l'état cristallisé, mais il ne fait pas de doute qu'il est également le résultat de l'hydrolyse ménagée par HCl 0,1 N, car l'addition ultérieure d'alcalis à la solution d'hydrolyse conduit à l'époxydicétone IX *a* (Rdt 85 %) que nous avions déjà préparée ([5]).

c. Isomérisations et réarrangements catalysés par les acides. — L'aptitude réduite du photooxyde II *b* à se dissocier à température ordinaire a permis de constater qu'en solution dans divers solvants (benzène, méthanol), il se trouvait, après un certain temps de repos à l'obscurité (36 h), presque totalement transformé en un mélange, en proportions fort inégales de deux isomères, également de formule $C_{40}H_{30}O_4$. Le premier de ces deux isomères, le plus abondant (70 à 80 %), correspond à un mode d'isomérisation déjà trouvé chez les photooxydes diméthoxylés [([3]), ([4])]; il s'agit de l'aldéhyde-ester VIII *b*, F_{inst} 166-167°C (éthanol), dont la structure est établie par les

caractéristiques spectrographiques, en particulier R. M. N., et par l'obtention de dérivés [dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{46}H_{34}O_7N_4$, F_{inst} 224-225°C, et acide-ester, $C_{40}H_{30}O_5$, F_{inst} 198-199°C (acétonitrile) par $KMnO_4$ en pyridine]. Le second isomère (10 à 20 %), F_{inst} 205-206°C (acétonitrile), est plus inattendu puisqu'on est conduit à lui attribuer la structure époxy-acétalique X*b* au vu de ses spectres de masse (M = 574), infrarouge [en KBr : $\nu_{C=O}$ à 1705 cm^{-1}] et R. M. N. ($CDCl_3$) [trois systèmes AB; en 10^{-6} : $\delta_A = 4{,}50$, $\delta_B = 4{,}75$, $J_{AB} = 12{,}5$ Hz; $\delta_{A'} = 4{,}55$, $\delta_{B'} = 4{,}45$, $J_{A'B'} = 11$ Hz; $\delta_{A''} = 4{,}05$, $\delta_{B''} = 3{,}70$, $J_{A''B''} = 5$ Hz], et de son hydrolyse quantitative en époxy-dicétone IX*b* sous l'action de HCl 2 N à froid. En dépit de son apparence spontanée cette double isomérisation, qui s'effectue également lors de la chromatographie de II*b* sur couche de silice « Merck G. F. 254 », est certainement sous la dépendance d'une catalyse acide car l'adjonction d'acide benzoïque (1 mole/25 moles de II *b*) l'accélère considérablement tandis que celle de 5 % de pyridine réduit sensiblement son importance au profit de la dissociation. On conçoit d'ailleurs que des traces d'acide soient indispensables à une isomérisation du photooxyde II *b* en le dioxétanne-1.2 instable, VII *b*, qui pourrait être l'un des précurseurs des composés isolés, en particulier celui de l'aldéhyde-ester VIII *b* qu'il donnerait par scission thermique.

Il est à noter à ce propos que les acides de Lewis déterminent des réarrangements qui vont plus loin que la simple isomérisation. Ainsi un traitement du photooxyde II *b* par le complexe éthéré de BF_3, suivi d'hydrolyse, conduit, peut-être par l'intermédiaire de X*b*, à l'époxy-dicétone IX*b*, alors que l'action de MgI_2 dans le benzène anhydre fournit, à côté de VIII*b* (13 %), un fort pourcentage de l'*o*-quinone XI*b*, $C_{33}H_{22}O_3$, F_{inst} 206-207°C (éthanol) (60 %), composé analogue à celui qu'a obtenu J. E. Baldwin ([3]) et qui donne de même une quinoxaline [$C_{39}H_{26}ON_2$, F_{inst} 228-230°C (acétate d'éthyle)].

Pour le photooxyde non phénylé II *a*, on n'a trouvé que l'isomérisation en aldéhyde-ester VIII *a*, $C_{28}H_{22}O_4$, F_{inst} 99-100°C (oxyde d'isopropyle), qui reste peu importante (< 10 %) si l'on maintient simplement le photooxyde en toluène vers — 10°C, mais qui s'accroît beaucoup (60 %) si l'on ajoute de l'acide benzoïque (1 mole/30 moles de II *a*).

d. Transformations photochimiques. — A côté des isomérisations précédentes qui ne nécessitent pas leur excitation lumineuse directe, les photooxydes II subissent une photodégradation partielle (10 à 15 %) en diesters naphtaléniques III, qui a déjà été constatée chez l'analogue diméthoxylé de II*b* ([4]), lorsqu'on irradie leurs solutions à — 50°C (et même à température ordinaire pour II*b*), dans un récipient en « Vycor », c'est-à-dire dans des conditions où ils peuvent absorber des radiations. Les diesters III *a*, $C_{26}H_{20}O_4$, F_{inst} 72°C (oxyde d'isopropyle), et III *b*, $C_{38}H_{28}O_4$, F_{inst} 138°C (acétonitrile), n'étaient pas connus; on les a synthétisés par condensation

en diméthylformamide du chlorure de benzyle sur les sels d'argent des diacides correspondants [7]. De plus, nous avons reconnu que dans tous les cas, le fragment dicarboné manquant se trouvait simultanément éliminé sous forme d'acétylène, lequel a été caractérisé par transformation en acétylure cuivreux.

Cette photodégradation doit venir concurrencer la photoisomérisation en bis-époxyde IV, qui jusqu'à présent n'a pu être effectivement démontrée que pour II *a* [5]. Elle constitue un second et nouveau mode de dissociation des photooxydes du type II.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) Ch. Dufraisse, J. Rigaudy, J.-J. Basselier et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5031.

(2) J. Rigaudy, *Pure and Applied Chemistry*, Butterworths, Londres, 16, n° 1, 1968, p. 169-186.

(3) J. E. Baldwin, H. H. Basson et H. Krauss Jr, *Chem. Communications*, 1968, p. 984.

(4) J. Rigaudy, C. Deletang, D. Sparfel et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1714.

(5) J. Rigaudy, N. C. Cohen et Nguyen Kim Cuong, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1851.

(6) A. Étienne et G. Bichet, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1134; G. Bichet, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 257.

(7) Pour le diacide diphénylé, *voir* : Ch. Dufraisse et R. Priou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 5, 1938, p. 502.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie et de la Faculté des Sciences de Paris, 10, rue Vauquelin, 75 - Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle voie d'accès aux sucres à chaîne ramifiée du type* B. Note (*) de MM. **Jean-Marcel Julien Tronchet**, **Jean-Marc Bourgeois**, **René Graf** et Mme **Jeannine Tronchet**, présentée par M. Maurice Marie Janot.

L'action du méthylthiométhylène-triphénylphosphorane sur des sucres cétoniques conduit avec de bons rendements à des sucres insaturés qui constituent des intermédiaires de synthèse intéressants pour l'accession à certaines classes de sucres à chaîne ramifiée difficiles à obtenir par d'autres méthodes.

Les sucres ramifiés du type B qu'on peut définir comme dérivant de sucres linéaires par remplacement d'un hydroxyle de la chaîne par la ramification carbonée sont d'un accès synthétique difficile.

Nous décrivons, ci-dessous quelques exemples d'une technique de préparation de ces sucres faisant intervenir, dans un premier stade, la réaction d'un sucre cétonique avec un ylide du phosphore non stabilisé, le méthylthiométhylène-triphénylphosphorane, réactif dont nous avons montré l'intérêt pour l'allongement de la chaîne des sucres aldéhydiques [1].

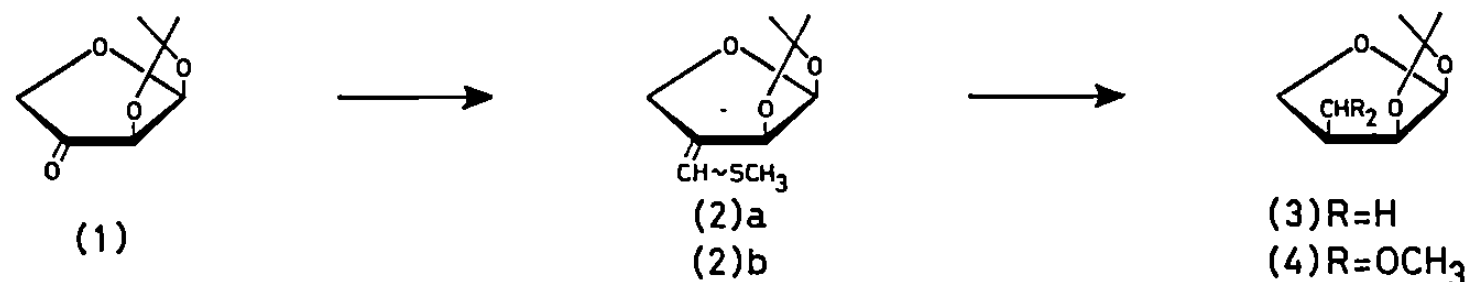
Les sucres cétoniques dont nous décrivons les réactions possèdent tous le squelette de base d'un O-isopropylidène-1.2-tétrofurannosul-3-ose (1), les différences portant uniquement sur la nature et la configuration du substituant en 4.

Ces sucres cétoniques soumis à la réaction d'alcoylidénation conduisent avec de bons rendements aux sucres à chaîne ramifiée insaturés correspondants (mélange d'isomères géométriques *cis* et *trans*). En R. M. N., le proton oléfinique de ces composés est plus ou moins fortement couplé avec les protons en position allylique. Pour les composés dans lesquels les substituants en 2 et en 4 sont en disposition *cis* (6 et 10), les valeurs des ^4J allyliques sont différentes d'un isomère géométrique à l'autre, ce qui permet de distinguer pour chaque paire d'isomère, un isomère *a* dans lequel le proton oléfinique est couplé avec H_4 et pas ou peu couplé avec H_2 et un isomère *b* dans lequel le proton oléfinique est couplé avec H_2 et H_4.

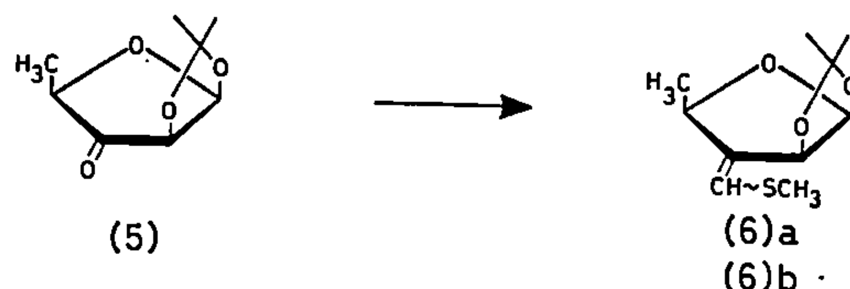
Ces sucres insaturés constituent des intermédiaires de synthèse intéressants, d'une part, en raison de la grande flexibilité synthétique du groupement méthylthiovinylique, d'autre part, en raison du fait que la plupart des réactifs attaquent stéréosélectivement la molécule depuis sa face la moins encombrée, conduisant ainsi à des sucres ramifiés possédant leur chaîne latérale sur la face la plus encombrée du cycle furannique, résultat difficile à obtenir par d'autres méthodes.

Soumis à la réaction de Wittig, l'O-isopropylidène-1.2-α-*L*-*glycéro*-tétrofurannosul-3-ose (1) [2] conduit à un mélange des isomères géométriques $2a + 2b$. Les spectre de R. M. N. [3] présente l'aspect suivant : $\tau 3,7$ et

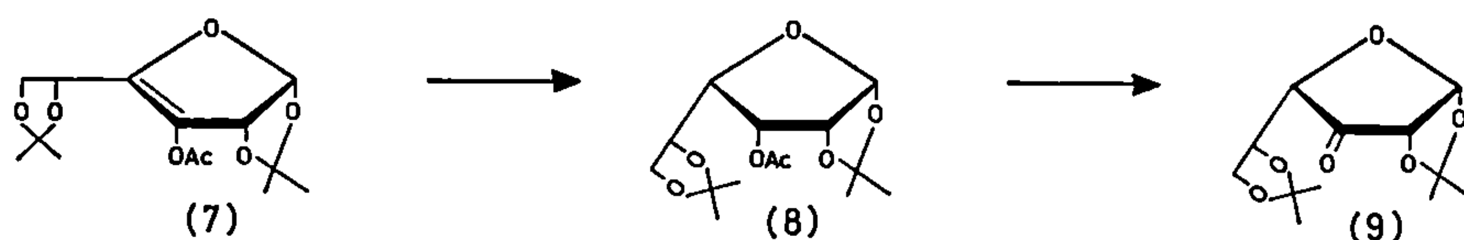
3,88 (2*m*, 1*p*) ($H_{3'}$); τ 4,15 et 4,18 (2*d*, 1*p*), J_{12} = 4 Hz (H_1); τ 4,93 (*d*) découplé par couplage allylique et τ 5,12 (*d*, 1*p*) (H_2), *m* centré sur τ 5,54 (2*p*) ($H_4 H_{4'}$); τ 7,69 (*s*, 3*p*) (SCH_3); τ 8,52 et 8,64 (2*s*, 2 × 3*p*) (isopropylidène).



L'hydrogénation-désulfuration (nickel Raney) de 2*a* + 2*b* conduit à 3 (contaminé par environ 15 % de son épimère en 3). S. M. : 143 (M^+ — 15); R. M. N. : τ 4,15 (*d*, 1*p*), $J_{12} \simeq 4$ Hz (H_1); τ 5,47 (*t*, 1*p*), $J_{23} \simeq 4$ Hz (H_2); τ 5,95-6,54 (*m*, 2*p*) ($H_4 H_{4'}$); τ 7,6-8,2 (*m*, 1*p*) (H_3); τ 8,49 et 8,67 (2*s*, 2 × 3*p*) (isopropylidène); τ 8,93 (*d*, 3*p*), $J_{33'}$ = 6,7 Hz (CH_3 3'). Par démercaptalation-méthoxymercuration ([4]) de 2*a* + 2*b* on prépare 4 dont la structure est démontrée par son S. M. et son R. M. N. [6*p*, méthoxy; 1*p*, τ 5,40; $J_{33'}$ = 8,2 Hz (CH $(OMe)_2$].

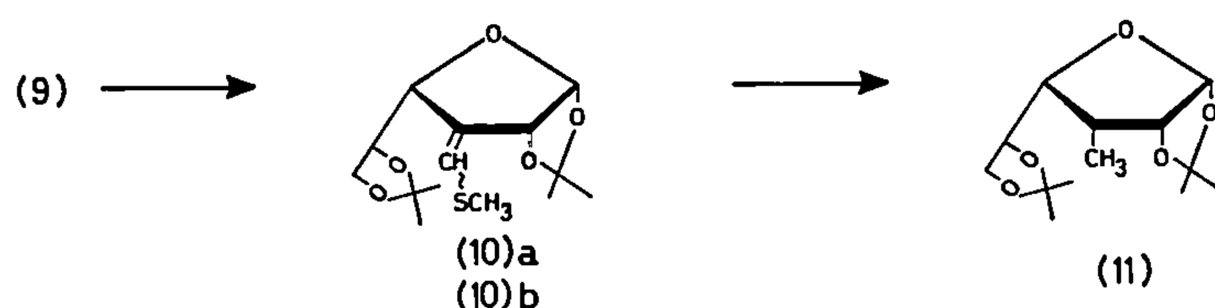


Le désoxy-5-O-isopropylidène-1.2-β-D-*thréo*-furannosul-3-ose (5) ([4]) soumis à la même alcoylidénation conduit à un mélange de deux isomères (6*a* + 6*b*) des types *a* et *b* dans un rapport d'environ 2 : 1 (R. M. N.). L'isomère 6*a*, prépondérant, isolé par C. G. L. préparative présente les signaux suivants en R. M. N. : τ 3,70 (*d*, 1*p*), $J_{3'4} \simeq 2$ Hz ($H_{3'}$); τ 4,26 (*d*, 1*p*), J_{12} = 3,7 Hz (H_1); τ 5,17 (*d*, 1*p*) (H_2); τ 5,27 (*qd*, 1*p*), J_{45} = 6,5 Hz (H_4); τ 7,68 (*s*, 3*p*) (SCH_3); τ 8,45 et 8,68 (2*s*, 2 × 3*p*) (isopropylidène); τ 8,54 (*d*, 3*p*) (H_5 $H_{5'}$ $H_{5''}$).



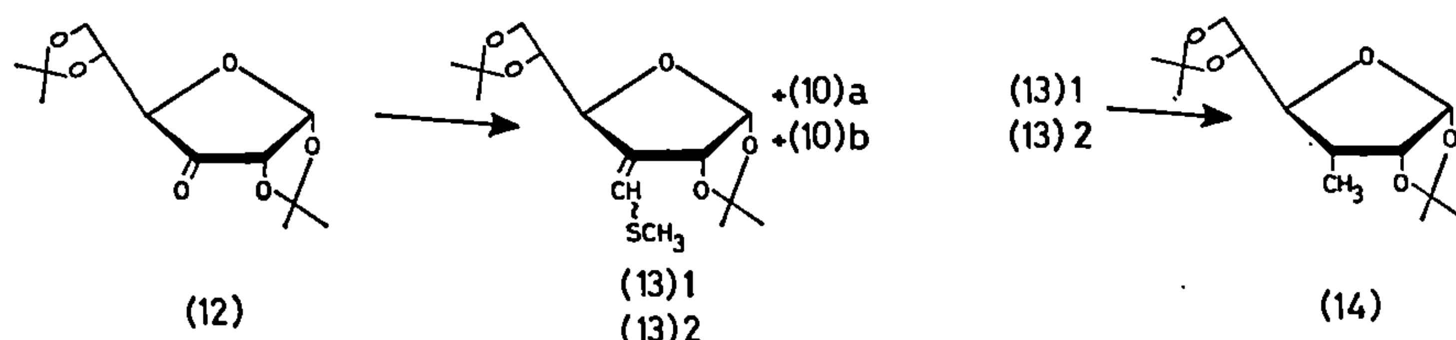
L'acétate d'ènediol 7 ([5]), hydrogéné (Pd/C) conduit à 8 (F 76-77°) depuis lequel on prépare par désacétylation (MeONa, MeOH) et oxydation (RuO_4) le di-O-isopropylidène 1.2 : 5.6-α-*D-xylo*-hexofurannosul-3-ose (9), F 69-70°; infrarouge : léger ν (OH) à 2,9 μ, ν (C = O) à 5,67 μ; R. M. N. (CCl_4) : τ 4,00 (*d*, 1*p*), J_{12} = 4,5 Hz (H_1); τ 5,57 (*d*, 1*p*) (H_2); τ 5,33-6,50 (*m*) (enveloppe); τ 8,50, 8,62 et 8,67 (3*s*, 3, 6, 3*p*) (isopropy-

lidènes); *p*-nitrophénylhydrazone : F 175-176°. Contrairement à 12, son épimère en 4 déjà décrit ([6]), ce nouveau sucre cétonique semble avoir relativement peu tendance à s'hydrater pour donner le gem-diol correspondant. En traitant 9 par le méthylthiométhylène triphénylphosphorane, on obtient un mélange des deux isomères géométriques 10*a* et 10*b*: 10*a*, F 88-89°; R. M. N. : τ 3,58(*d*, 1*p*), $J_{3'4} = 1{,}5$ Hz ($H_{3'}$); τ 4,26(*d*, 1*p*), $J_{12} = 4$ Hz(H_1); τ 5,18(*d*, 1*p*) (H_2); τ 5,38(*dd*, 1*p*), $J_{45} = 8$ Hz(H_4); τ 5,43-5,67 et 5,90-6,24 (*m*, 3*p*) ($H_5 H_6 H_{6'}$); τ 7,66 (*s*, 3*p*) (SCH_3); τ 8,43, 8,53, 6,84 et 8,69(4*s*, 4 × 3*p*) (isopropylidènes); 10*b*, R. M. N. : τ 3,72(*t*, 1*p*), $J_{3'2}$ et $J_{3'4} \simeq 1{,}3$ Hz ($H_{3'}$); τ 4,18(*d*, 1*p*), $J_{12} = 4$ Hz(H_1); τ 4,95(*dd*, 1*p*) (H_2); τ 5,41(*dd*, 1*p*), $J_{45} = 6{,}5$ Hz(H_4); τ 5,53-6,32(*m*, 3*p*) ($H_5 H_6 H_{6'}$); τ 7,65(*s*, 3*p*) (SCH_3); τ 8,45, 8,56 et 8,64 (3*s*, 3, 3, 6*p*) (isopropylidènes).



Que 10*a* et 10*b* sont bien des isomères géométriques est démontré par le fait que chacun de ces composés soumis à une hydrogénation-désulfuration (nickel Raney) conduit au même didésoxysucre 11, F 86-88°; S. M. : 243($M^+ - 15$); R. M. N., τ 4,20(*d*, 1*p*), $J_{12} = 3{,}8$ Hz(H_1); τ 5,30-5,60 (*m*, 2*p*) J_{23}(obtenu par double résonance) = 5 Hz($H_2 H_5$); τ 5,80-6,15 (*m*, 2*p*) ($H_4 H_6$); τ 6,40-6,65(*m*, 1*p*) ($H_{6'}$); τ 7,37-7,78 (*m*, 1*p*) (H_3); τ 8,42, 8,54, 8,62 et 8,68 (4*s*, 4 × 3*p*) (isopropylidènes); τ 8,95 (*d*, 3*p*), $J_{33'} = 7{,}5$ Hz(CH_3 3′).

Par alcoylidénation du di-O-isopropylidène-1.2 : 5.6-α-*D*-*ribo*-hexofurannosul 3-ose (12), on obtient un mélange de quatre sucres insaturés 10*a*, 10*b*, 13-1 et 13-2 dont deux, 10*a* et 10*b*, sont identiques à ceux obtenus depuis la cétone 9. Les deux autres (13-1 et 13-2) qui en R. M. N. ont l'un et l'autre leur proton oléfinique couplé à la fois avec H_3 et H_4 conduisent par hydrogénation-désulfuration (nickel Raney) au didésoxysucre 14. S. M. : 243 ($M^+ - 15$); R. M. N. : τ 4,31(*d*, 1*p*), $J_{12} = 3{,}8$ Hz (H_1); τ 5,5(*t*, 1*p*), $J_{23} \simeq 4{,}2$ Hz (H_2); τ 5,63-6,70(*m*, 4*p*) ($H_4 H_5 H_6 H_{6'}$); τ 7,75-8,25(*m*, 1*p*) (H_3); τ 8,50, 8,60 et 8,69(3*s*, 3, 3, 6*p*) (isopropylidènes); τ 8,82(*d*, 3*p*), $J_{33'} = 7$ Hz(CH_3 3′).



Les configurations *D-gulo* et *D-allo* sont attribuées respectivement à 11 et à 14 sur la base de l'histoire chimique de leur obtention, d'une part, et de la comparaison de leurs spectres de R. M. N. avec ceux de composés modèles, d'autre part.

Le fait que l'alcoylidénation de la cétone 9 dont la face la plus libre est relativement encombrée ait entraîné une épimérisation en 4 amenant la formation de quatre isomères met en évidence une exigence stérique relativement sévère de la réaction, sans doute due à la taille du réactif.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) J.-M.-J. TRONCHET, Mme S. JACCARD-THORNDAHL et BR. BAEHLER, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1969, p. 817.

(2) V. M. PARIKH et J. K. N. JONES, *Can. J. Chem.*, 43, 1965, p. 3452.

(3) Sauf indication contraire, solvant $CDCl_3$. *p*, proton; *s*, singulet; *d*, doublet; *t*, triplet; *q*, quadruplet; *m*, multiplet.

(4) J. R. DYER, W. E. MCCONIGAL et K. C. RICE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 654.

(5) W. MEYER ZU RECKENDORF, *Angew. Chem.*, 79, 1967, p. 151.

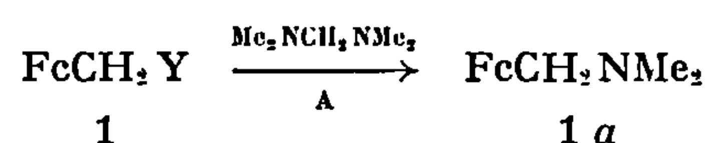
(6) P. J. BEYNON, P. M. COLLINS, P. T. DOGANGES et W. G. OVEREND, *J. Chem. Soc.*, (C), 1966, p. 1131.

(Laboratoire de Chimie pharmaceutique de l'Université,
10, boulevard d'Yvoy,
Genève, Suisse.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du* N, N, N', N'-*tétraméthyldiaminométhane sur des dérivés possédant le groupement ferrocénylméthyle.* Note (*) de M. **Pierre Dixneuf**, présentée par M. Henri Normant.

L'action du N, N, N', N'-tétraméthyldiaminométhane sur des dérivés possédant le groupement ferrocénylméthyle conduit au diméthylaminométhylferrocène. La même réaction appliquée à des ferrocénylméthanols α-substitués permet la synthèse des composés prévisibles qui se transforment en d'autres amines dont la structure dépend de la nature du substituant.

Des substitutions nucléophiles au groupement $Y = \overset{+}{N}Me_3, X^-$ appartenant aux dérivés de type 1 ont été réalisées ([1]). Dans de telles molécules, la mobilité du groupement Y et la stabilisation des ions α-ferrocénylcarbonium due au caractère fortement nucléophile du ferrocène [([2]), ([3])], rendent possibles de telles substitutions. Ces résultats nous ont amené à envisager la synthèse d'aminométhylferrocènes à partir de dérivés possédant le groupement ferrocénylméthyle,



$$\underset{1}{FcCH_2Y} \xrightarrow[A]{Me_2NCH_2NMe_2} \underset{1\,a}{FcCH_2NMe_2}$$

Nous avons effectivement pu préparer le diméthylaminométhylferrocène 1 *a* ([4]) par action du N, N, N', N'-tétraméthyldiaminométhane (A) sur des composés 1 dans l'acide acétique. Cette réaction est favorisée par une élévation de la température et une augmentation limitée de la concentration en acide et en agent aminant (A).

Nous avons pu mettre en évidence l'influence du caractère nucléophile du groupement ferrocényle et de la mobilité de Y sur la facilité de la transformation. Des résultats obtenus (tableau I) il ressort que la présence de substituants donneurs sur le ferrocène favorise la formation d'amine et que le groupement —OH est beaucoup plus mobile que le groupement $-\overset{+}{N}Me_3, I^-$.

Cette réaction négative pour des dérivés benzéniques de même type peut être rendue pratiquement totale dans la série du ferrocène (tableau II). Elle se fait sans substitution simultanée de l'ion électrophile $Me_2NCH_2^+$ sur le cycle cyclopentadiényle libre. En effet, l'amine 1 *a* est désactivée vis-à-vis de l'attaque de ce réactif [([5]), ([6])]. Cependant nous avons pu obtenir, à partir du dérivé 2 *b*, une faible quantité de diamines hétérodisubstituées ([6]). La désactivation des cycles cyclopentadiényles par le groupement aminométhyle et la relation qui existe entre la nucléophilicité de ces cycles et la facilité de la réaction permettent d'expliquer que le diiodure de bis (triméthylammoniométhyl)-1.1' ferrocène ne conduise pas, dans les mêmes conditions, à la diamine attendue.

L'exploitation de ces résultats nous a permis la synthèse des amines 3 *a* et 4 *a* respectivement à partir des dérivés 3 *b* et 4 *b*. ($C_{16}H_{23}FeN$), 3 *a*,

$É_{0,5}$ 112-114°C; 4*a*, $É_{0,2}$ 107-108°C; picrates ($C_{22}H_{26}FeN_4O_7$) de 3*a*, F 164-166°C et de 4*a*, F 114-115°C. Nous avions préparé ces amines isomères par aminométhylation directe de l'isopropylferrocène ([6]), mais elles n'avaient pu être isolées en raison de leurs propriétés voisines; seuls les sels 3 *b* et 4 *b* avaient été séparés par cristallisation fractionnée.

RCH_2Y	R	Y	TABLEAU I	
1	Fc-	a : $-NMe_2$	1b $\xrightarrow{(A)}$ 49 %	} 1a
2	diipr-3,1' Fc-	b : $-\overset{+}{N}Me_3, I^-$	1c $\longrightarrow$ 80 %	
3	ipr-3 Fc-	c : $-OH$	2b $\longrightarrow$ 76 %	} 2a
4	ipr-1' Fc-	d : $-SCN$	2c $\longrightarrow$ 86 %	

TABLEAU II

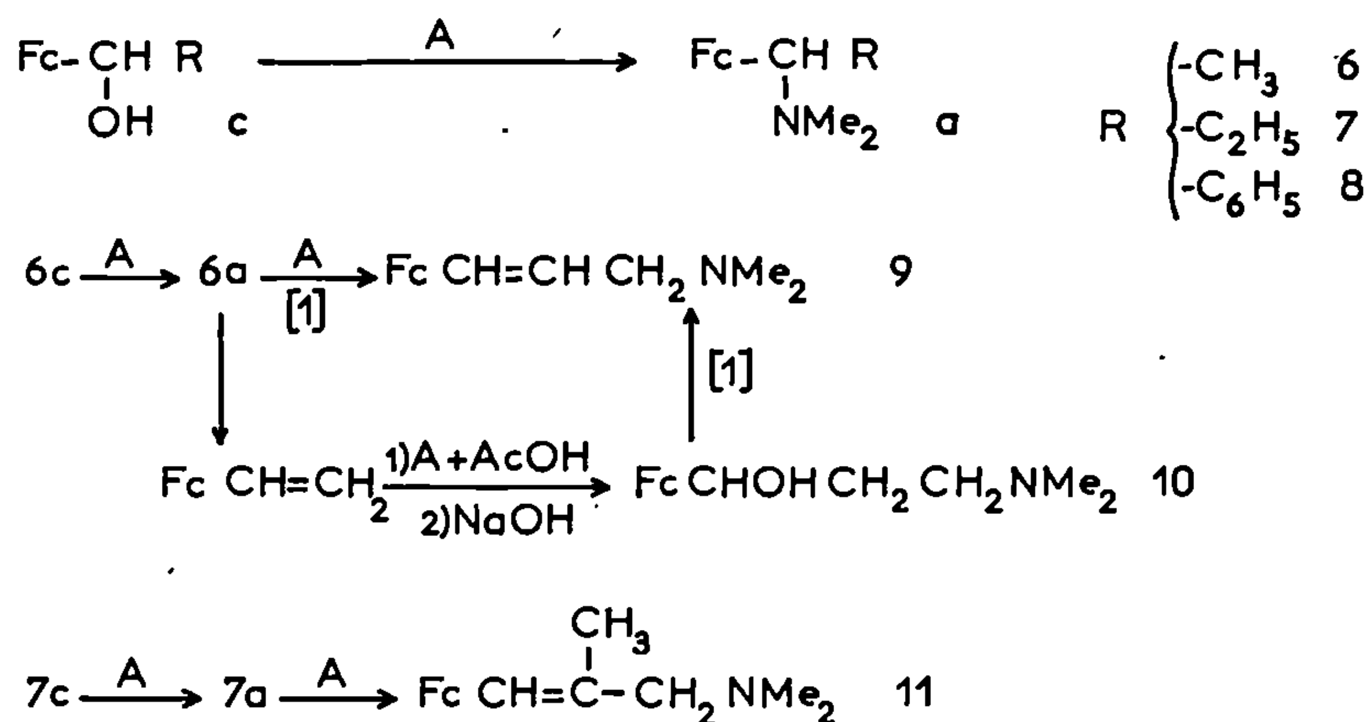
1 : Y	b	c	d	Y : OCH_2 Fc	2b
1a : %	95	95	60	93	2a : 97 %

L'action de l'agent aminant (A) sur le diméthylaminométhyl-2 ferrocénylméthanol 5 a également été étudiée. Elle conduit au bis (diméthylaminométhyl)-1.2 ferrocène ($C_{16}H_{24}FeN_2$), F 81-82°C; R. M. N. ($CDCl_3$) : $|\delta| CH_2 = 3{,}18.10^{-6}$, $J_{AB} = 12{,}5$ Hz. L'acide acétique dans lequel se fait la réaction élimine la possibilité, dans l'amine alcool 5, d'une liaison hydrogène intramoléculaire avec le doublet libre de l'azote et rend au groupement hydroxyle sa mobilité. De plus, la facilité avec laquelle se fait la transformation est un argument pour penser, contre toute attente, que le groupement diméthylaminométhyle ne désactive pas fortement la position 2 du ferrocène.

La mobilité du groupement hydroxyle et la possibilité de stabilisation, par un substituant, des ions α-ferrocénylcarbonium nous ont amené à envisager l'action du N, N, N', N'-tétraméthyldiaminométhane (A) sur les alcools secondaires *c*. Dans ce cas, nous obtenons les dérivés prévisibles *a* qui se transforment dans le milieu réactionnel en d'autres amines dont la structure dépend de la nature de R.

L'alcool 6*c* conduit à l'amine 6*a* ([7]) qui se transforme totalement en l'amine éthylénique 9 de structure *trans* [infrarouge 961 cm^{-1}; R. M. N. ($CDCl_3$), $J_{H_\beta H_\gamma} = 16$ Hz], ($C_{15}H_{19}FeN$), $É_{0,25}$ 132-134°C; picrate ($C_{21}H_{22}FeN_4O_7$), F 121-122°C.

La formation de cette amine 9 peut s'expliquer par la transformation préliminaire du sel de l'amine 6*a*, dans le milieu, en vinylferrocène, puis par attaque de l'ion électrophile $Me_2NCH_2^+$. En effet, les sels de l'amine 6*a*



sont instables et conduisent en milieu anhydre au vinylferrocène et dans l'acide acétique à un mélange de vinylferrocène et d'acétate d'α-ferrocényléthyle. Nous avons constaté que, dans l'acide acétique, le vinylferrocène réagit plus rapidement sur le réactif (A) qu'il n'additionne une mole d'acide acétique. Dans ce cas nous avons isolé, après saponification, l'amine-alcool 10 identique au produit de réduction du β-diméthylaminopropionylferrocène ([8]). A la température de la réaction [1] ce dérivé 10 se transforme totalement en l'amine éthylénique 9. Des amines analogues à 9 et 10 ont été obtenues en série benzénique par réaction de type Mannich, en présence de formaldéhyde, sur des dérivés du styrène ([9]).

L'alcool 7*c* conduit, dans des conditions identiques, à l'amine 7*a* ($C_{15}H_{21}FeN$), F 64-65°C; picrate ($C_{21}H_{24}FeN_4O_7$), $F_{déc}$ 157-160°C. Elle se transforme en l'amine éthylénique 11. ($C_{16}H_{21}FeN$), $É_{0,1}$ 169-171°C; picrate ($C_{22}H_{24}FeN_4O_7$), F 172-174°C. Nous avons préparé cette même amine 11 par diméthylaminométhylation du ferrocényl-1 propène.

Enfin, la même réaction appliquée à l'alcool 8*c* nous a donné l'amine 8*a* ($C_{19}H_{21}FeN$), F 70-71°C; picrate ($C_{25}H_{24}FeN_4O_7$), F 73-75°C.

Cette amine 8*a* se transforme dans le mélange réactionnel en d'autres composés dont les structures seront publiées ultérieurement accompagnées de données résultant de nouvelles applications de cette réaction.

(*) Séance du 21 juillet 1969.

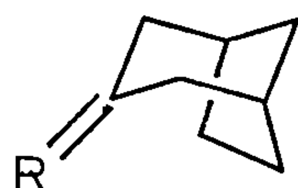
(1) M. Rosemblum, *Chemistry of the iron group métallocenes*, Part I, John Wiley and Sons, New-York, 1965, p. 139.
(2) M. Cais, *Organometal. Chem. Rev.*, (1), 1966, p. 435.
(3) T. G. Traylor et J. C. Ware, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 2304.
(4) C. R. Hauser et J. K. Lindsay, *J. Org. Chem.*, 21, 1956, p. 382.
(5) J. K. Lindsay et C. R. Hauser, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 355.
(6) R. Dabard et P. Dixneuf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2158.
(7) C. R. Hauser et J. K. Lindsay, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 906.
(8) C. R. Hauser, R. L. Pruett et T. A. Mashburn Jr, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 1800.
(9) C. J. Schmidle et R. C. Mansfield, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 4636.

(*Laboratoire de Chimie organique* E, *Faculté des Sciences, quai Dujardin*, 35-*Rennes*, *Ille-et-Vilaine*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de systèmes azabicycliques pontés.* Note (*) de MM. **Pierre Brun, Roland Furstoss, Pierre Teissier, William Tubiana** et **Bernard Waegell**, présentée par M. Henri Normant.

Les transpositions de Beckmann sur la bicyclo (3.2.1) octanone et la diméthyl-6.6 bicyclo (3.1.1) heptanone donnent naissance à des systèmes azabicycliques pontés.

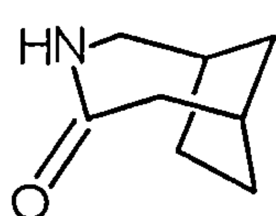
Les systèmes azabicycliques pontés sont particulièrement intéressants à cause de leur activité pharmacodynamique potentielle (1). D'autre part, ils constituent un élément structural de nombreux alcaloïdes comme, par exemple, la morphine (2) ou la sécurinine (3). Un certain nombre de synthèse d'alcaloïdes comme l'ibogamine ou la déséthylibogamine (4) ont été entreprises à partir de motifs azabicycliques pontés (5). Par ailleurs, ces systèmes constituent des modèles de choix pour des études physico-chimiques (équilibres conformationnels, inversion de l'azote, etc.) (6).

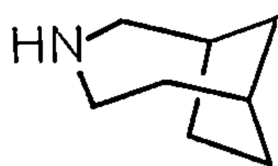


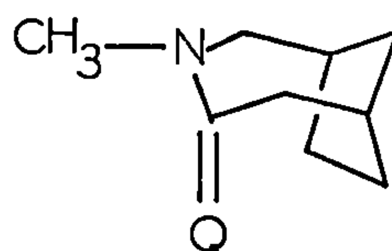
1-2

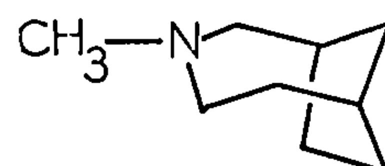
1. R = O.
2. R = N—OH.

Nous avons envisagé plusieurs voies d'accès à de telles molécules, utilisant en particulier la transposition de Beckmann (7). Celle-ci, effectuée sur les oximes de cétones bicycliques pontées constitue un procédé particulièrement commode. Cette méthode avait d'ailleurs déjà été employée par Hall (8), qui utilisait la nopinone comme produit de départ. L'action de l'acide polyphosphorique (9) sur l'oxime **2** de la bicyclo (3.2.1) octa-









3 **4** **5** **6**

none-3, **1** (10) donne l'aza-3 bicyclo (4.2.1) nonanone-4, **3** avec un rendement de 75 %. Ce rendement est supérieur à celui obtenu par Hall (8) qui opérait avec le chlorure de benzènesulfonyle (11). La réduction du lactame **3**, par l'hydrure de lithium et d'aluminium fournit l'amine **4**. Comme le signalent Gates et Tschudi (12), nous avons remarqué que la

TABLEAU.

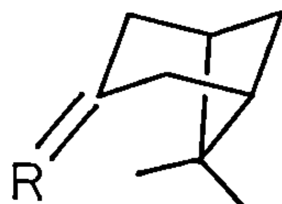
	3.	4.	5.	6.
	Spectre infrarouge (cm⁻¹).			
ν(N—H).....	3 580	3 340	–	–
	3 400	3 150	–	–
ν(C=O).....	1 640	–	1630	–
	Spectre de R. M. N. ($\delta.10^{-6}$).			
	1,70 (m) (6 H)	1,60 (m) (8 H)	1,60 (m) (6 H)	1,60 (m) (8 H)
	2,34 (s) (4 H)	2,70 (m) (7 H)	2,37 (m) (4 H)	2,24 (s) (3 H)
	3,15 (m) (2 H)	–	2,92 (s) (3 H)	2,30 (m) (6 H)
	8,10 (s) (1 H)	–	3,40 (m) (2 H)	–

	9.	10.	11.	12.
	Spectre infrarouge (cm⁻¹).			
ν(N—H).....	3 390	3 250	–	–
	3 290	–	–	–
ν(C=O).....	1 640	–	1630	–
	Spectre de R. M. N. ($\delta.10^{-6}$).			
	0,95 (s) (3 H)	0,90 (s) (3 H)	0,90 (s) (3 H)	1,17 (s) (3 H)
	1,30 (s) (3 H)	1,10 (d) (2 H)	1,30 (s) (3 H)	1,25 (s) (3 H)
	1,60 (d) (1 H)	1,30 (s) (3 H)	1,50 (s) (1 H)	1,53 (d) (1 H)
	2,00 (m) (2 H)	2,10 (m) (2 H)	1,90 (m) (1 H)	1,90 (m) (5 H)
	2,30 (m) (1 H)	2,30 (m) (2 H)	2,30 (m) (2 H)	2,25 (s) (3 H)
	2,50 (d) (2 H)	2,70 (m) (4 H)	2,60 (d) (2 H)	2,70 (m) (4 H)
	–	–	2,90 (s) (3 H)	–
	3,40 (t) (2 H)	–	3,40 (d) (2 H)	–
	8,40 (m) (1 H)	–	–	–

	15.	16.	17.	18.
	Spectre infrarouge (cm⁻¹).			
ν(N—H).....	3 440	3 340	–	–
	3 215	3 150	–	–
ν(C=O).....	1 690	–	1675	–
	Spectre de R. M. N. ($\delta.10^{-6}$).			
	1,65 (m) (7 H)	1,55 (m) (9 H)	1,80 (m) (9 H)	1,45 (m) (8 H)
	2,25 (m) (2 H)	2,30 (m) (2 H)	2,75 (s) (3 H)	2,25 (m) (1 H)
	3,75 (m) (1 H)	2,95 (s) (1 H)	3,50 (m) (1 H)	2,40 (s) (3 H)
	7,95 (m) (1 H)	3,37 (m) (1 H)	–	2,80 (m) (3 H)

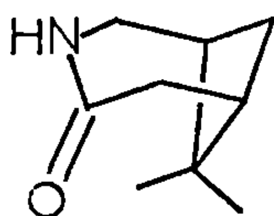
méthylation de l'azote, par l'iodure de méthyle en présence d'hydrure de sodium, donnait de bien meilleurs résultats sur le lactame **3** que sur l'amine **4**. Ceci est sans doute dû à la moins grande mobilité de l'hydrogène porté par l'atome d'azote dans ce dernier cas. La réduction du dérivé **5** ainsi obtenu conduit à l'amine **6**.

A partir de l'isonopinone **7** ([13]), nous avons obtenu les dérivés azabicycliques **9** à **12**. C'est ainsi que la transposition de Beckmann, effectuée sur l'oxime **8** de cette cétone, donne la diméthyl-6.6, aza-3, byciclo (4.1.1) octanone-4, **9**, dont la méthylation donne le composé **11**. Les réductions, par l'hydrure de lithium et d'aluminium, des deux lactames **9** et **11** fournissent les amines **10** et **12** correspondantes.

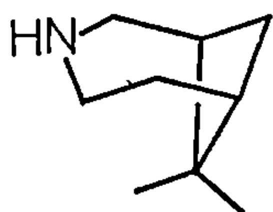


7-8

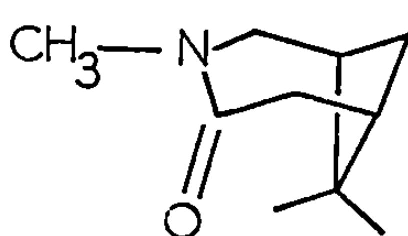
7. R = O.
8. R = N—OH.



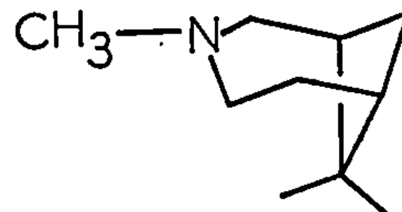
9



10

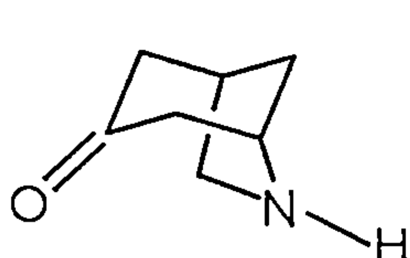


11

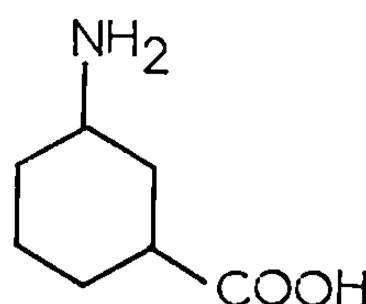


12

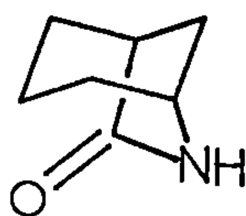
Comme nous étudions par ailleurs la synthèse du composé **13**, il nous a paru intéressant de préparer les composés **15** à **18** par pyrolyse de l'amino-acide **14** ([14]). En effet, le composé **18** possède une structure analogue à celle de la maille azotée de la sécurinine ([3]). Par réduction à l'hydrure de



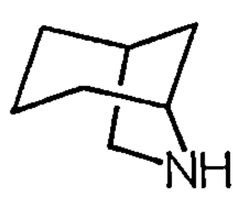
13



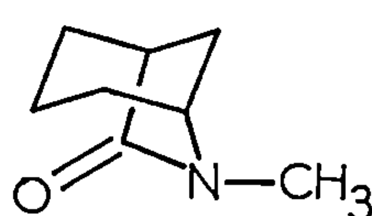
14



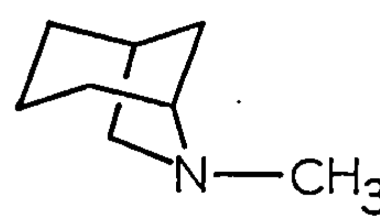
15



16



17



18

lithium et d'aluminium du lactame **15**, on obtient l'amine **16**, alors que la méthylation de ce lactame par l'iodure de méthyle donne **17**. L'amine méthylée **18** est obtenue par réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium de **17**.

Ces composés font actuellement l'objet d'une étude en résonance magnétique nucléaire à température variable qui a pour but d'en préciser la conformation ([15]).

(*) Séance du 21 juillet 1969.

([1]) *Analgetics*, édité par George de Stevens, Academic Press, New York, Londres, 1965. — M. E. MUNK, C. S. SODANO, R. MC LEAN et T. H. HASKELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 4158.

([2]) *The Chemistry of the morphine alkaloids*, K. W. Bentley, Clarendon Press, Oxford.

([3]) J. PARELLO, A. MELERA et R. GOUTAREL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 898.

([4]) S. I. SALLAY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6762.

([5]) M. FÉTIZON et S. NANTHAWONG, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 194. — J.-P. BÉGUÉ et M. FÉTIZON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 781. — B. P. THILL et H. S. AARON, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 4376.

([6]) J. WAGNER, W. WOJNAROWSKI, J. E. ANDERSON et J. M. LEHN, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 657.

([7]) VOGEL, 3e édition 741 : *Pratical Organic Chemistry*, éd. Langmans.

([8]) H. K. HALL Jr, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3213.

([9]) H. K. HALL Jr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1209.

([10]) B. WAEGELL et C. W. JEFFORD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 844. — C. W. JEFFORD, *Proc. Chem. Soc.*, 1963, p. 64.

([11]) M. GATES et S. P. MALCHICK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5546.

([12]) M. GATES et G. TSCHUDI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 1380.

([13]) Y. CHRÉTIEN-BESSIÈRE, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 943.

([14]) F. R. HEWGILL et P. R. JEFFERIES, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 2767.

([15]) Ce travail a pu être effectué grâce à l'appui de la D. R. M. E.

(*Laboratoire de Synthèse,*
Structure
et Réactivité des systèmes contraints
de la Faculté des Sciences de Marseille,
associé au C. N. R. S.,
place Victor-Hugo,
13-*Marseille*, 3e, *Bouches-du-Rhône*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de dérivés hétéropontés en série ferrocénique.* Note (*) de MM. **Bernard Gautheron** et **Jean-Claude Leblanc**, transmise par M. Henri Normant.

La cyclisation des deux acides β-ferrocényl α-isopropylpropioniques énantiomères conduit aux deux cétones actives correspondantes. La stéréochimie absolue de ces cétones et des couples d'alcools épimères qui en dérivent a pu être précisée par diverses études chimiques et physicochimiques.

La cyclisation d'acides γ-ferrocénylbutyriques substitués par un reste quelconque conduit à des cétones homocondensées présentant deux centres d'asymétrie. De tels composés sont chiraux et théoriquement dédoublables en antipodes optiques. Une Note précédente ([1]) rapporte les résultats que nous avons obtenus dans cette série. L'activité optique de telles cétones résulte de la dissymétrie apportée à la molécule par la chiralité métallocénique d'une part, et par l'asymétrie propre du cycle orthocondensé, d'autre part. Pour faire la part de chacune de ces contributions, nous avons réalisé la synthèse de cétones hétérocondensées présentant la seule asymétrie carbonée.

L'(α-oxo β-isopropyltriméthylène)-1.1' ferrocène présente cette caractéristique puisque le squelette métallocénique n'est pas chiralé. Les deux cétones énantiomères correspondantes doivent, par ailleurs, conduire chacune à deux alcools épimères. La configuration relative des deux carbones asymétriques de ces alcools peut être connue en établissant la configuration absolue de chacun d'eux.

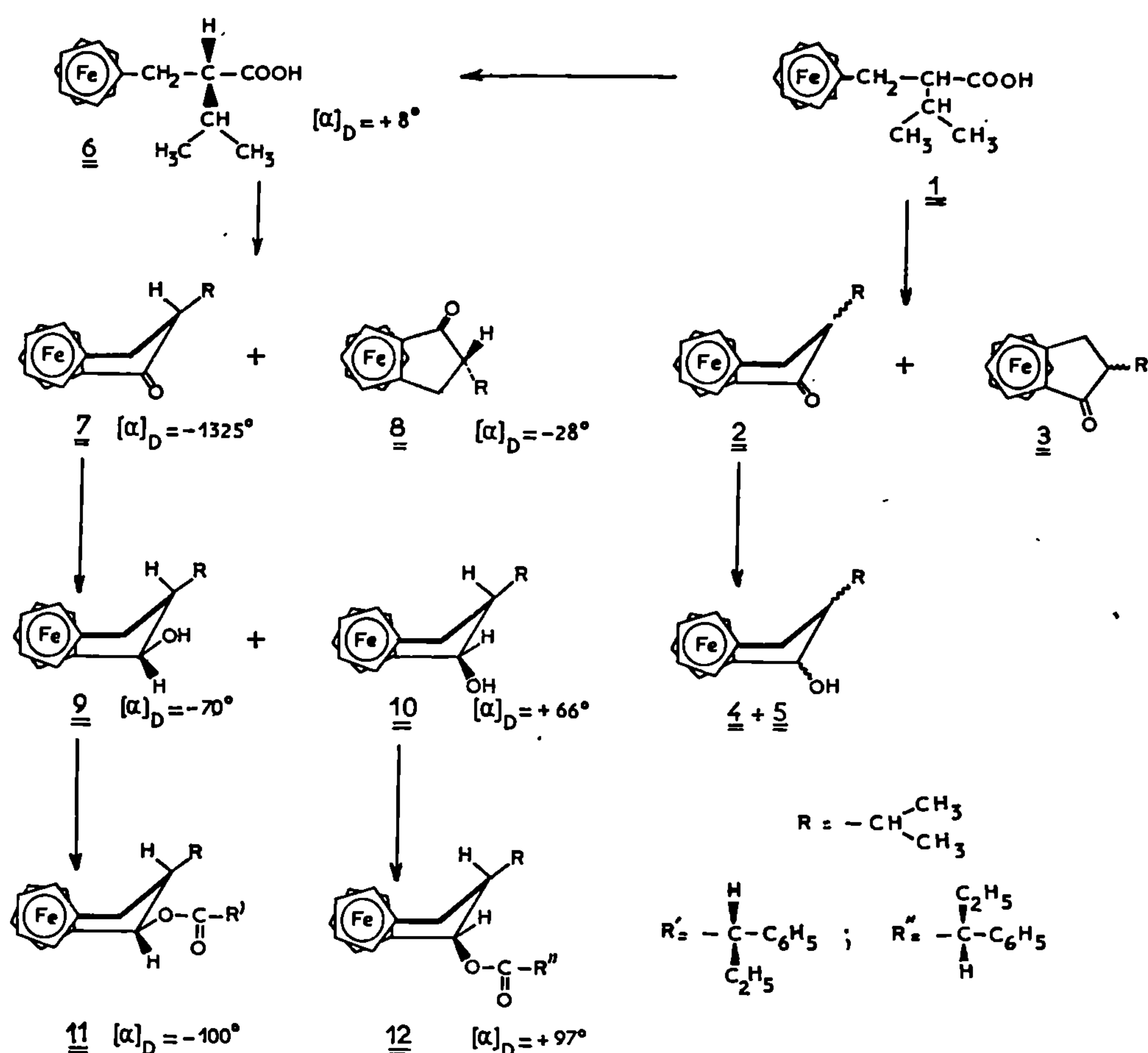
Une publication très récente dans une série analogue ([2]) nous oblige à publier dès maintenant nos résultats.

Synthèse en série racémique. — L'acide 1 a été obtenu selon une méthode décrite précédemment ([3]), $C_{16}H_{20}O_2Fe$, F 111°.

La cyclisation de cet acide peut théoriquement conduire à trois cétones racémiques : la cétone hétéropontée 2 et deux cétones homopontées 3. Avec l'anhydride trifluoroacétique, on isole essentiellement la cétone hétéropontée 2 (98 %) : (α-oxo β-isopropyltriméthylène)-1.1' ferrocène, $C_{16}H_{18}OFe$, F 128°, et accessoirement (2 %) une seule cétone homocondensée : ferrocéno-2.3 isopropyl-5 cyclopentène-2 one-1, $C_{16}H_{18}OFe$, F 106°. Cette dernière cétone présente vraisemblablement un groupe isopropyle en *endo* compte tenu des hypothèses émises sur la géométrie du complexe intermédiaire pour des cyclisations de ce type [([4]), ([5])].

La réduction de 2 par $LiAlH_4$ conduit aux deux alcools stéréoisomères racémiques 4 et 5 : alcool 4 majoritaire (92 %), $C_{16}H_{20}OFe$, F 133° et alcool 5 minoritaire (8 %), $C_{16}H_{20}OFe$, F 129°.

TABLEAU.



SÉRIE ACTIVE. — L'acide racémique 1 a pu être dédoublé par l'intermédiaire des sels d'α-phényléthylamine active. On isole l'acide α-isopropyl β-ferrocénylpropionique droit 6, $C_{16}H_{20}O_2Fe$, $\alpha_D = + 8 \pm 1^o$ (C = 5) [6], F 103° et son énantiomère lévogyre $\alpha_D = - 8 \pm 1^o$ (C = 5), F 104°.

La configuration absolue du carbone asymétrique de 6 a été déterminée par dégradation oxydante par l'anhydride chromique. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse du mélange d'acides obtenus révèle tout d'abord qu'il contient en majeure partie (80 %) de l'acide isopropylsuccinique. De plus, le mélange présente un pouvoir rotatoire positif. Or on sait que l'acide isopropyl succinique dextrogyre a une configuration S [7]. Compte tenu de ces résultats, on doit attribuer une configuration S au carbone asymétrique de l'acide 6 dextrogyre.

La cyclisation de l'acide 6 (et de son énantiomère lévogyre), dans des conditions identiques à celles utilisées en série racémique, conduit respectivement aux cétones 7 et 8 (et aux cétones énantiomères correspon-

dantes) : (α-oxo β-isopropyltriméthylène)-1.1′ ferrocène 7, $C_{16}H_{18}OFe$: forme lévogyre, configuration (S), $\alpha_D = -1325 \pm 10^\circ$ (C = 0,6), F 130°; forme dextrogyre, $\alpha_D = +1290 \pm 10^\circ$ (C = 1,10), F 130°. Ferrocéno-2.3 isopropyl-5 (S_z) *endo* cyclopentène-2 one-1 (S_p) : 8 [8], $C_{16}H_{18}OFe$, $\alpha_D = -28 \pm 1^\circ$ (C = 1,0), F 109°; énantiomère dextrogyre, $\alpha_D = +28 \pm 1^\circ$ (C = 1,0), F 109°.

Les deux cétones énantiomères 7 ont ensuite été réduites par $LiAlH_4$ en deux couples d'alcools diastéréoisomères, respectivement 9 + 10 (et leurs énantiomères).

La configuration du carbone porteur du groupement hydroxyle a été déterminée par la méthode de dédoublement partiel de Horeau [9]. Cette méthode conduit à attribuer aux alcools isolés les configurations suivantes :

[α-hydroxy (S) β-isopropyl (S) triméthylène]-1.1′ ferrocène 9 majoritaire (92 %), $C_{16}H_{20}OFe$, $\alpha_D = -70 \pm 2^\circ$ (C = 2,4), F 127°;

[α-hydroxy (R) β-isopropyl (S) triméthylène]-1.1′ ferrocène 10 minoritaire (8 %), $C_{16}H_{20}OFe$, $\alpha_D = +66 \pm 2^\circ$ (C = 1,6), F 70-72°;

Énantiomère de 9 : $\alpha_D = +75 \pm 2^\circ$ (C = 2,4), F 127-128°;

Énantiomère de 10 : $\alpha_D = -63 \pm 2^\circ$ (C = 1,6), F 76-78°.

Après dédoublement cinétique, nous avons, en outre, isolé les esters « cinétiques » correspondant aux différents alcools actifs :

Ester 11 (dérivé de 9) : $C_{26}H_{30}O_2Fe$, $\alpha_D = -100 \pm 3^\circ$ (C = 2), F 81°. Ester dérivé de l'énantiomère de 9 : $\alpha_D = +106 \pm 3^\circ$ (C = 2), F 81°;

Ester 12 (dérivé de 10) : $\alpha_D = +97 \pm 3^\circ$ (C = 1,6), F 52-56°. Ester dérivé de l'énantiomère de 10 : $\alpha_D = -83 \pm 10^\circ$ (C = 2), F 57°.

Les courbes de dichroïsme circulaire ont été relevées pour tous les couples d'énantiomères signalés. L'analyse critique des différents résultats fera l'objet d'un prochain Mémoire.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) B. GAUTHERON, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1359.

(2) H. FALK, C. KRASA et K. SCHLOGL, *Monatsch. Chem.*, 100, 1969, p. 254.

(3) B. GAUTHERON et J. TIROUFLET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6443.

(4) H. FALK et K. SCHLOGL, *Monatsch. Chem.*, 96, 1965, p. 1065.

(5) B. GAUTHERON et R. DABARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3370.

(6) Les pouvoirs rotatoires sont donnés à 24°C dans le chloroforme.

(7) Selon la nomenclature de Cahn, Ingold et Prelog.

(8) Dans les cas où les deux types d'asymétrie coexistent, les notations R_p et S_p sont réservées à l'asymétrie du squelette ferrocénique et les notations R_z et S_z à l'asymétrie de la chaîne carbonée.

(9) A. HOREAU et H. B. KAGAN, *Tetrahedron*, 1964, p. 2432.

(*Laboratoire de Chimie organique générale,*
Faculté des Sciences,
2, boulevard Gabriel,
21-*Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la décomposition des alcools tertiaires en présence de peroxyhydrate de molybdène.* Note (*) de MM. **Pierre Mastagli**, **Pierre Grelet** et Mlle **Paulette Lambert**, transmise par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que les alcools tertiaires en présence de peroxyhydrate de molybdène subissent non seulement une déshydratation, mais un réarrangement en cétones et carbures saturés par un mécanisme radicalaire.

Nous tentons dans ce travail d'éclaircir et d'expliciter les mécanismes de réaction relatifs à la décomposition des alcools tertiaires en présence de peroxyhydrate de molybdène [1].

Notre étude a porté sur les tertiobutanol et tertiopentanol pour la série aliphatique, triphénylméthanol et diphénylbenzylméthanol pour la série aromatique.

Le peroxyhydrate de molybdène MoO_3, H_2O_2 $(1 + X)$, avec $0 < X < 1$ est obtenu par fixation directe de peroxyde d'hydrogène sur l'anhydride molybdique MoO_3 [2]. Il est utilisé sous forme de poudre finement divisée.

La réaction consiste essentiellement en un chauffage avec agitation pendant plusieurs heures vers 80° des alcools tertiaires considérés avec le peroxyhydrate de molybdène (1 partie pour 1 partie environ).

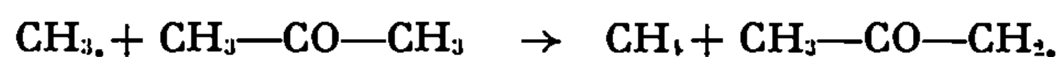
Nous pouvons remarquer :

1° Dans tous les cas où les alcools possèdent un hydrogène en α d'un groupement hydroxyle, il y a déshydratation de l'alcool en carbure(s) éthylénique(s) = élimination par mécanisme E_1, que la propriété acide du peroxyhydrate de molybdène facilite [3].

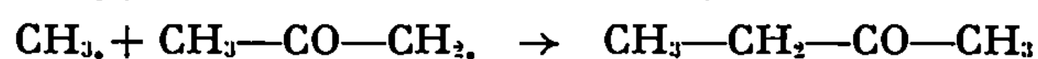
2° Dans les produits de la réaction, nous identifions également des cétones et des carbures saturés. La présence de ces corps ne semble s'expliquer que par une réaction de type radicalaire dont le peroxyhydrate de molybdène serait l'initiateur.

Nous proposons le schéma réactionnel suivant [4] :

— *Cas de l'alcool tertiobutylique* = $(CH_3)_3C{-}O^{\bullet} \rightarrow CH_3{-}CO{-}CH_3 + CH_3^{\bullet}$



$$CH_3^{\bullet} + CH_3{-}CO{-}CH_3 \rightarrow CH_4 + CH_3{-}CO{-}CH_2^{\bullet}$$



$$CH_3^{\bullet} + CH_3{-}CO{-}CH_2^{\bullet} \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}CO{-}CH_3$$



$$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \rightarrow C_2H_6, \ \ldots$$

Nous avons ainsi identifié, pour les carbures saturés : le méthane, l'éthane, le propane, le *n*-butaue et l'isobutane; pour les cétones : l'acétone, la méthyléthylcétone, la méthylisopropylcétone, la méthylisobutylcétone; comme on le remarquera, toutes sont des cétones méthylées.

3° En ce qui concerne les alcools tertiaires aromatiques = triphénylméthanol et diphénylbenzylméthanol, nous isolons, avec le premier alcool du phénol, avec le second de l'alcool benzylique, de l'aldéhyde et de l'acide

benzoïque; avec l'un et l'autre de la benzophénone. Ceci nous amène à noter le rôle oxydant de MoO_3, H_2O_2 dans certaines conditions.

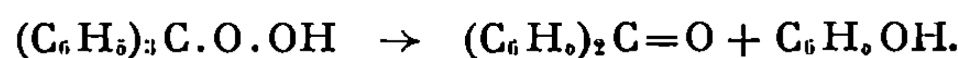
Nous proposons donc le schéma réactionnel [5] :

— *Cas de l'alcool triphénylméthylique :*



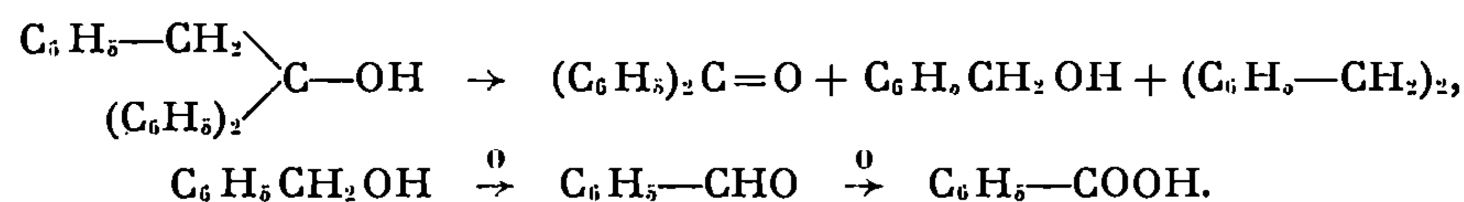
$$(C_6H_5)_3C{-}OH \rightarrow (C_6H_5)_3C{-}O{-}O{-}H,$$

puis décomposition de l'hydroperoxyde formé



$$(C_6H_5)_3C.O.OH \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}O + C_6H_5OH.$$

— *Cas de l'alcool diphénylbenzylméthylique :*



$$\begin{matrix} C_6H_5{-}CH_2 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} \!>\! C{-}OH \rightarrow (C_6H_5)_2C{=}O + C_6H_5CH_2OH + (C_6H_5{-}CH_2)_2,$$

$$C_6H_5CH_2OH \xrightarrow{O} C_6H_5{-}CHO \xrightarrow{O} C_6H_5{-}COOH.$$

Ainsi nous mettons en évidence, en plus du caractère acide du peroxyhydrate de molybdène son rôle d'oxydant et d'initiateur de réaction radicalaire.

L'existence de radicaux a pu être mise en évidence au cours du chauffage du triphénylméthanol avec le peroxyhydrate de molybdène. Par résonance paramagnétique électronique, nous avons pu enregistrer un signal que nous pensons être celui du radical triphénylméthoxy : $(C_6H_5)_3C{-}\dot{O}$ [6].

TABLEAU DES RÉSULTATS.

Alcool étudié.	Produits identifiés.
Tertiobutanol	Isobutène, 80 %; acétone, 3 % Méthyléthylcétone, 6 % Méthane + éthane + propane + *n*-butane + isobutane, 4 %
Tertiopentanol	Méthyl-2 butène-2, 60 %; méthyl-2 butène-1, 20 % Acétone, 1,5 %; méthyléthylcétone, 3 %; Méthylisopropylcétone, 5 % Méthylisobutylcétone, 4 % Méthane + éthane + propane + *n*-butane + isobutane, 3,6 %
Triphénylméthanol	Phénol, 6 %; benzophénone, 6 %
Diphénylbenzylméthanol	Triphényléthylène, 75 %; benzophénone, 6 % Dibenzyle, 1 % Alcool benzylique, traces Aldéhyde + acide benzoïque, 2 %

Les faibles pour-cent des cétones et carbures saturés s'expliquent aisément par le caractère radicalaire de la réaction.

MODE OPÉRATOIRE. — *Préparation du peroxyhydrate de molybdène.* — 20 g d'anhydride molybdique sont chauffés 2 h avec 200 ml de peroxyde d'hydrogène à 110 volumes. Après évaporation le peroxyhydrate se

présente sous forme d'un solide jauné orange, qu'il suffit de réduire en poudre.

Action du peroxyhydrate de molybdène sur les alcools tertiaires. — L'alcool est chauffé avec environ 1/5 en poids de $MoO_3.H_2O_2$ pendant 6 h à reflux dans le cyclohexane. Ce solvant assure un reflux à une température suffisante (80°). Une agitation magnétique permet un contact intime entre les produits mis à réagir. Le réfrigérant qui surmonte le ballon contenant le mélange réactionnel est en communication avec une cuve à eau où sont recueillis les gaz au fur et à mesure de leur formation.

Les produits de la réaction sont identifiés par chromatographie en phase vapeur par étalonnage interne.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) MASTAGLI, LAMBERT et DUVAL, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 4046.
(2) TRIDOT, *Thèse Doctorat d'État*, Paris, 1954.
(3) DUVAL, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1962.
(4) BELL, RUST et WAUGHAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 337.
(5) ROSS et HUTTER, Allemagne, n° 106.4514, 1959.
(6) GIBBON, *Revue du G. A. M. S.*, 2, 1957, p. 77.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Institut Catholique,
12, *rue Cassette,* 75-*Paris,* 6e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude microcalorimétrique de l'acidité superficielle des noirs de carbone par adsorption d'ammoniac.* Note (*) de M. **Guy Dupupet** et Mme **Marthe Bastick**, présentée par M. Maurice Letort.

L'adsorption de l'ammoniac sur des noirs de carbone et l'étude de l'effet thermique qui l'accompagne ont permis de mettre en évidence à côté d'un phénomène de physisorption, une chimisorption caractéristique des groupements carboxyliques. On dispose ainsi d'une nouvelle méthode de détermination directe et précise de l'acidité sans l'intervention de réactifs liquides ni de solvants.

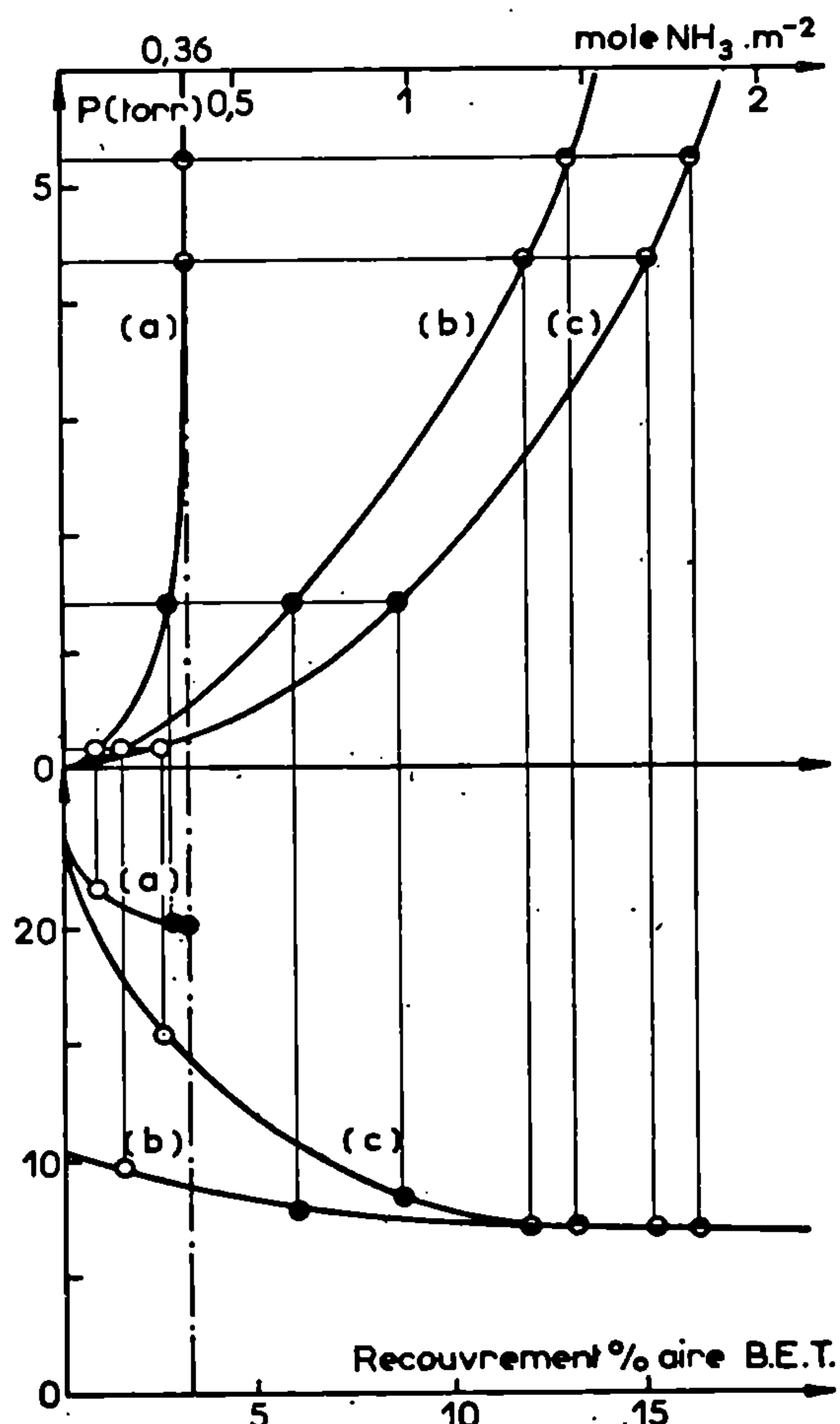
La nature et les propriétés des groupements superficiels des noirs de carbone qui jouent un rôle déterminant dans les multiples utilisations de ces produits sont encore mal connues et n'ont généralement été étudiées que par des méthodes indirectes faisant intervenir des réactifs en solution [(1), (2), (3)] et qui ne sont pas exemptes de critiques (4). En utilisant l'ammoniac et en mesurant l'effet thermique correspondant à la fixation de ce gaz, nous avons pu déterminer directement et quantitativement l'acidité superficielle et suivre ses modifications au cours de différents traitements.

Des essais préliminaires nous ont conduits à opérer à la température de 70°C. La cellule contenant le noir préalablement traité est placée dans un microcalorimètre Calvet. Les volumes gazeux et les pressions d'équilibre sont mesurés à l'aide d'un micromanomètre à membrane. L'ammoniac est introduit par petits incréments et pour chacun d'eux le gaz réversiblement adsorbé est désorbé par condensation dans un piège maintenu à la température de l'azote liquide. On en déduit la quantité de gaz fixé irréversiblement sur la surface, la quantité de gaz adsorbé réversiblement et les chaleurs différentielles de chimisorption et de physisorption. On trace ainsi simultanément les isothermes d'adsorption et les courbes représentant les variations des chaleurs différentielles en fonction du degré de recouvrement de la surface.

Ce travail a porté sur des échantillons dégazés à 150, 350, 600 et 950°C de sphéron 6 à caractère acide, de sterling SO à caractère basique et de graphon préparé par graphitation à 2 700°C du sphéron 6.

C'est sur le sphéron 6 dégazé à 150°C que l'adsorption de l'ammoniac est la plus importante. La figure représente, d'une part la pression d'ammoniac en équilibre avec la quantité de gaz chimisorbé, physisorbé et fixé au total, d'autre part les chaleurs différentielles en fonction du taux de

recouvrement de la surface correspondant à chaque mode d'adsorption. Sur les courbes, on a porté quelques points expérimentaux. Lorsqu'il y a chimisorption, l'allure des courbes est la même quel que soit l'échantillon étudié. Pour les faibles pressions, la chimisorption prédomine; cependant, il y a toujours une certaine quantité d'ammoniac qui est fixée



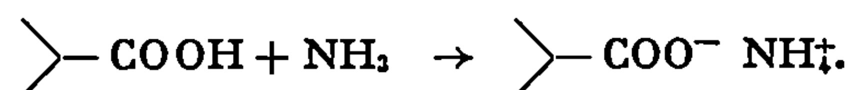
Variations de la pression d'équilibre et de la chaleur différentielle d'adsorption en fonction du taux de recouvrement de la surface et de la quantité d'ammoniac chimisorbé (*a*), physisorbé (*b*) et fixé au total (*c*), pour le Sphéron 6 dégazé à 150°C.

réversiblement. Quand la pression augmente, la proportion du gaz physisorbé croît et vers 4 à 5 torr, tous les sites de chimisorption sont pratiquement saturés; au-delà, l'adsorption est totalement réversible.

La chaleur différentielle de chimisorption est toujours comprise entre 25 et 20 kcal.mole^{-1}. Ces valeurs suggèrent que la fixation irréversible de l'ammoniac correspond à la formation de sels d'ammonium; les résultats suivants confirment cette hypothèse.

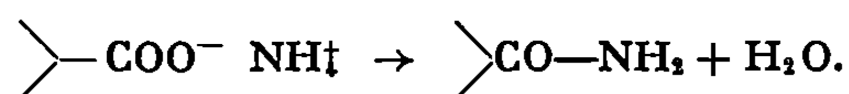
— L'analyse chromatographique de la phase gazeuse au-dessus de l'échantillon montre qu'il n'y a ni déplacement, ni formation de vapeur

d'eau — ou d'autres gaz — au cours de la chimisorption, ce qui est en accord avec la réaction



$$\rangle\!-COOH + NH_3 \rightarrow \rangle\!-COO^- \; NH_4^+.$$

Quand on élève la température au-dessus de 80°C, les produits formés se décomposent progressivement et l'on observe un dégagement de vapeur d'eau qui correspond stœchiométriquement à la formation d'amide :



$$\rangle\!-COO^- \; NH_4^+ \rightarrow \rangle CO\!-\!NH_2 + H_2O.$$

— Par ailleurs, la méthylation par le diazométhane qui bloque quantitativement les groupes carboxyliques et hydroxyliques, supprime totalement la chimisorption de l'ammoniac, tandis que le traitement par le méthanol qui conduit à une estérification partielle la diminue notablement sans la supprimer totalement.

— De plus, la quantité d'ammoniac irréversiblement fixé est en bon accord avec le nombre des fonctions carboxyliques évaluées par les méthodes classiques [(1), (2)].

On dispose ainsi d'une méthode directe de détermination de l'acidité superficielle qui évite l'utilisation de réactifs en solution et qui, de plus, s'est révélée très sensible. Ainsi, sur le sphéron 6 dégazé à 150°C, la quantité d'ammoniac fixé irréversiblement est de $0,36 \pm 0,01$ μmole.m^{-2} alors que l'analyse fonctionnelle permet simplement d'estimer que le nombre des groupements carboxyliques est compris entre 0,35 et 0,45 μmole.m^{-2}.

Nous avons donc utilisé l'adsorption de l'ammoniac pour étudier les modifications de l'état de surface de noirs et d'autres carbones au cours de dégazages à température élevée et d'oxydations à 70°C dans le microcalorimètre. Les résultats obtenus seront développés par ailleurs. Nous indiquerons simplement, à titre d'exemple, que l'oxydation du sphéron 6 préalablement dégazé à 150°C augmente la chimisorption de l'ammoniac dans le rapport d'une molécule d'ammoniac pour une molécule d'oxygène fixée. Au contraire, après dégazage à 950°C, l'oxydation diminue la fixation de l'ammoniac qui est alors totalement réversible.

Enfin, l'étude détaillée de l'adsorption réversible ainsi que ses modifications après différents traitements, dégazage, méthylation par le diazométhane, estérification par le méthanol, conduit à la relier partiellement à la présence de groupements phénoliques superficiels. La chaleur différentielle de cette adsorption réversible est au maximum de 11 kcal.mole^{-1}, valeur en accord avec les résultats de Dell et Beebe (5). Dans tous les cas, les adsorptions d'ammoniac sur le sterling SO et le graphon sont complètement réversibles.

En conclusion, l'étude microcalorimétrique de l'adsorption de l'ammoniac sur des noirs a montré que la chimisorption de ce gaz correspond à la forma-

tion de sels d'ammonium, ce qui constitue un dosage sensible de l'acidité superficielle. Ce gaz peut également se fixer réversiblement sur des groupements phénoliques et d'autres sites de la surface avec des dégagements de chaleur inférieurs à 11 kcal.mole^{-1}. L'augmentation de la température de dégazage du sphéron 6 élimine progressivement l'acidité superficielle qui disparaît au-dessus de 600°C. L'oxydation du sphéron 6 dégazé à basses températures crée des centres acides susceptibles de fixer irréversiblement l'ammoniac, tandis que cette formation n'est plus possible sur des noirs dégazés à 950°C.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) J. B. DONNET, *Carbon*, 6, 1968, p. 161.
(2) M. L. STUDEBAKER, E. W. D. HUFFMAN, A. C. WOLFE et L. G. NABORS, *Ind. Engng. Chem.*, 48, 1956, p. 162.
(3) H. P. BOEHM, E. DIEHL, W. HECK et R. SAPPOK, *Angew. Chem.*, 76, 1964, p. 742.
(4) W. J. BRUIN et TH. VAN DER PLAS, *Rev. Gén. Caoutchouc*, 41, 1964, p. 453.
(5) R. M. DELL et R. A. BEEBE, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 754.

(Laboratoire de Physicochimie industrielle,
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, *rue Grandville*, 54-*Nancy*,
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination expérimentale de la tension critique de mouillage du polytétrafluoroéthylène à l'aide de mélanges eau-éthanol.* Note (*) de MM. **Francis Vergara**, **Michel Rose** et **Bernard Lespinasse**, transmise par M. Marcel Prettre.

La variation des angles de contact et de la tension superficielle des mélanges eau-éthanol en fonction de la concentration est utilisée pour déterminer la tension critique de mouillage du polytétrafluoroéthylène. Les valeurs obtenues par cette méthode sont en bon accord avec celles publiées antérieurement.

Une goutte de liquide déposée sur la surface plane d'un solide non mouillable prend une configuration d'équilibre caractérisée par un angle de contact θ dont la valeur est généralement différente selon qu'elle est atteinte après avancement (θ_A) ou retrait (θ_R) du liquide sur la surface. Dans le cas de liquides appartenant à une série homologue (par exemple les *n*-alcanes) déposés sur une même surface d'énergie libre superficielle faible (matières plastiques, films monomoléculaires adsorbées), Zisman a observé expérimentalement que le cosinus de l'angle de contact varie linéairement, à température constante, avec la tension superficielle des liquides [(2), (3), (4)]. Cette loi reste convenablement vérifiée dans le cas de liquides purs de propriétés très différentes, tant que leur tension superficielle n'est pas trop élevée (5) : à cet égard, l'eau est un liquide aberrant. La représentation expérimentale de Zisman n'est expliquée par aucune des trois relations théoriques proposées pour rendre compte de la variation de l'angle de contact avec la tension superficielle. Ces équations découlent toutes d'une élimination de l'énergie libre spécifique de l'interface solide-liquide entre la relation classique de Young (6) et les relations établies par Antonoff (7), Good et Girifalco (8) et Fowkes (10) en vue de calculer la tension interfaciale entre deux liquides. Si l'on suppose que la pression d'étalement peut être négligée, hypothèse valable pour les surfaces ayant une énergie superficielle faible [(3), (11)], ces équations prédisent une variation linéaire entre $\cos\theta$ et γ^{-1} (Antonoff) (15), $\gamma^{-1/2}$ (Good et Girifalco) (9) ou $\gamma_d^{1/2}/\gamma$ (Fowkes; γ_d est la contribution des forces de dispersion de London à la tension superficielle) (16). La tension critique de mouillage γ_c de la surface est obtenue par extrapolation de ces relations linéaires ou pseudo-linéaires jusqu'à $\cos\theta \doteq 1$; c'est la tension superficielle d'un liquide hypothétique qui s'étale sur la surface puisque son angle de contact est nul mais également une propriété descriptive de la surface qui s'est avérée très précieuse pour prédire le comportement des liquides : en effet, les travaux expérimentaux de Zisman montrent que, sur une surface donnée, seuls les liquides dont la tension superficielle vérifie $\gamma \leqq \gamma_c$ s'étalent; les autres présentent un angle de contact non nul.

Dans le but d'étendre aux solutions binaires les résultats obtenus par Zisman dans le cas de liquides purs, nous rapportons, extraites d'une étude en cours ([17]) les observations faites à la température de 25 ± 0,1°C sur le système polytétrafluoroéthylène (PTFE) — solution eau-éthanol, sous courant d'azote saturé par la solution et à la pression atmosphérique.

Les tensions superficielles ont été déduites du tracé point par point des courbes de mouillage et de démouillage d'une lame de platine dépoli, par une technique tensiométrique voisine de celle décrite par Guastalla [([12]), ([13])] :

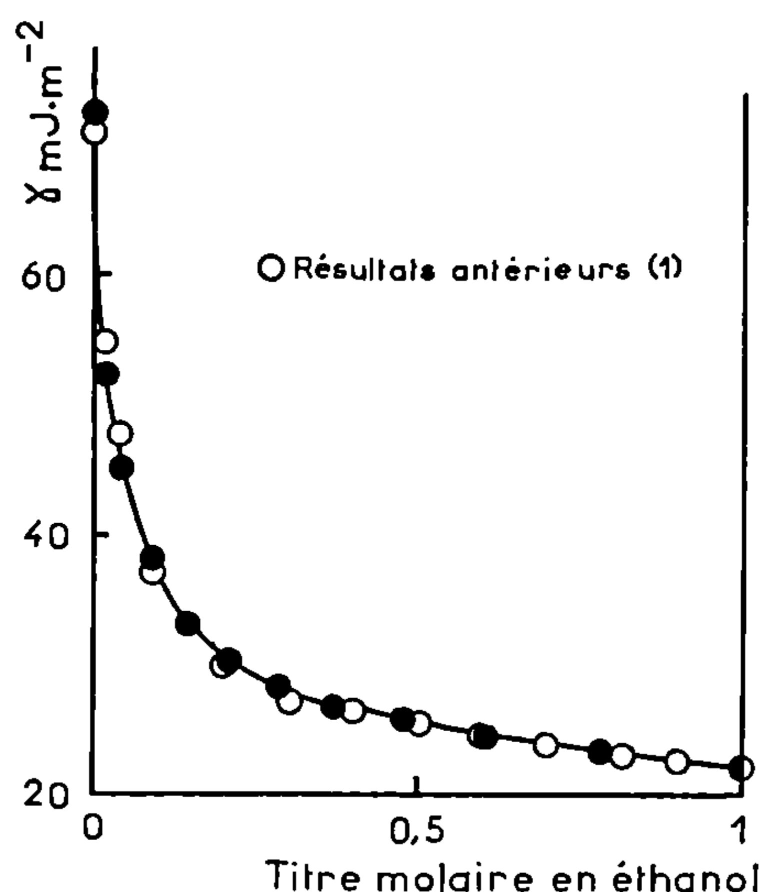


Fig. 1.

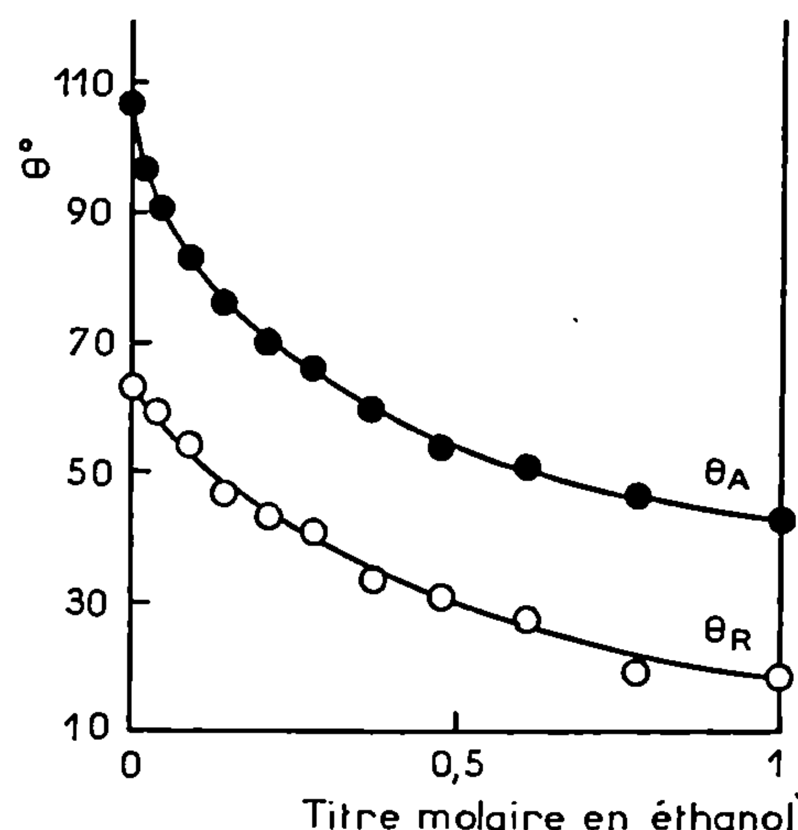


Fig. 2.

Fig. 1. — Évolution de la tension superficielle en fonction du titre molaire en éthanol.

Fig. 2. — Évolution des angles de contact à l'avancement (θ_A) et au retrait (θ_R) en fonction du titre molaire en éthanol.

la force de traction exercée sur la lame est mesurée par un capteur de flexion à jauges de contrainte; la position de la lame par rapport à la surface libre du liquide est repérée au cathétomètre.

Les angles de contact sont mesurés par la méthode de la goutte posée à l'aide d'un microscope muni d'un oculaire goniométrique [([14]), ([15])]; la précision de cette méthode est meilleure que ± 1°. Les angles d'avancement et de retrait ont été obtenus en faisant varier au moyen d'une seringue le volume de la goutte déposée sur la surface horizontale de PTFE.

Les produits utilisés sont les suivants : éthanol « Prolabo R. P. », eau bi-distillée; l'appareillage en contact avec les liquides est en « pyrex ». Les surfaces planes et polies de PTFE ont été préparées par fluage à 150-180°C sous 500 bars entre deux blocs d'acier parfaitement polis; elles sont ensuite lavées dans une solution sulfonitrique puis rincée abondamment à l'eau distillée et séchée sous vide ([2]).

Les résultats expérimentaux relatifs à la tension superficielle (millijoules par mètre carré) et aux angles de contact (degrés) à l'avancement θ_A et au retrait θ_R sont portés en fonction du titre molaire en éthanol sur les figures 1 et 2. Les figures 3 et 4 donnent respectivement la variation de $\cos\theta_A$ et de $\cos\theta_R$ en fonction de γ (Z, représentation de Zisman), $\gamma^{-1/2}$ (G, représentation de Good et Girifalco) et γ^{-1} (A, représentation

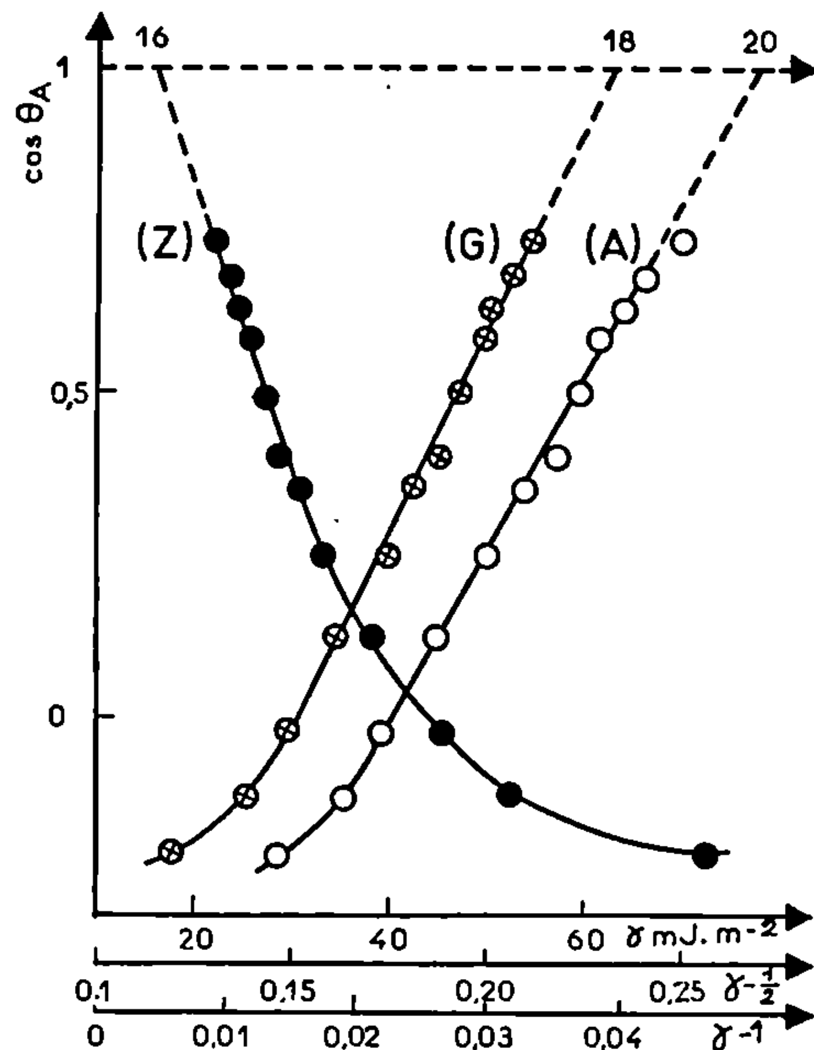


Fig. 3.

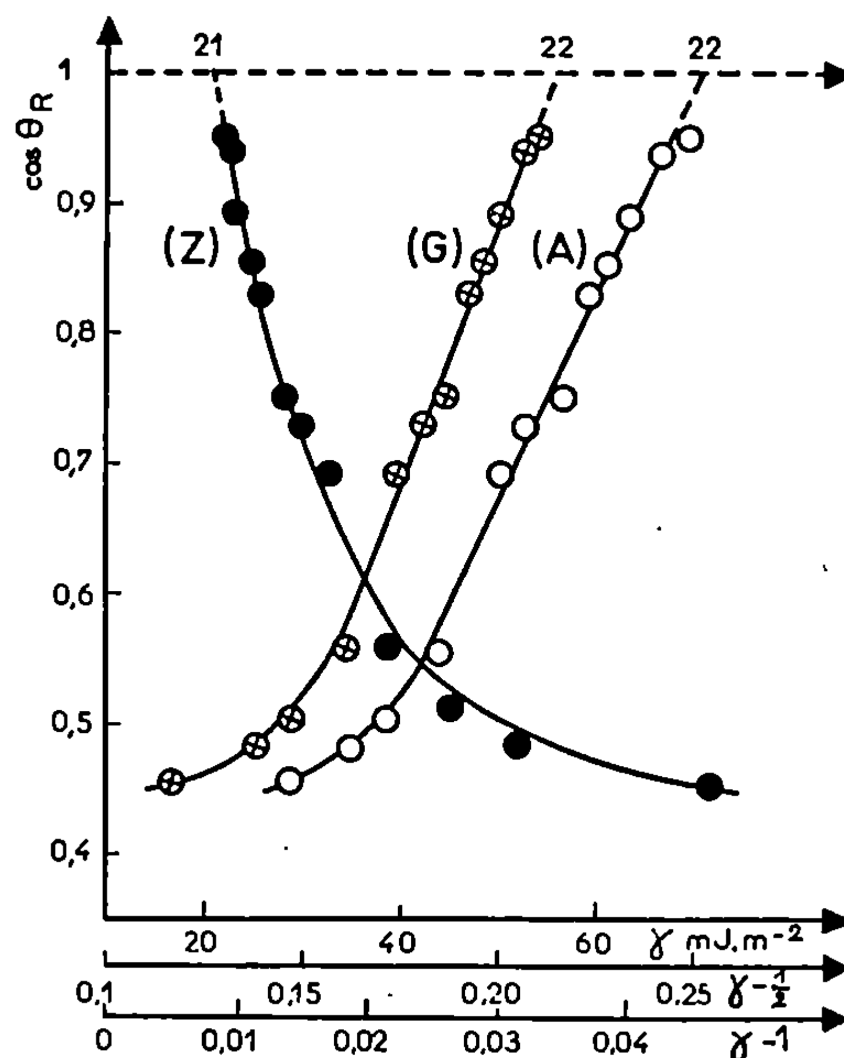


Fig. 4.

Fig. 3. — Représentation de Zisman (Z), de Good et Girifalco (G) et d'Antonoff (A) pour les angles à l'avancement.

Fig. 4. — Représentation de Zisman (Z), de Good et Girifalco (G) et d'Antonoff (A) pour les angles de retrait.

d'Antonoff). Les tensions critiques de mouillage, obtenues par extrapolation à $\cos\theta = 1$, sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

γ_c (mJ.m^{-2}).	Zisman.	Good et Girifalco.	Antonoff.
Avancement	16	18	20
Retrait	20	22	22

Les valeurs de la tension critique de mouillage déduites des trois représentations s'accordent d'une manière satisfaisante avec celles de Zisman qui varient de 17,5 à 20,5 mJ.m^{-2} dans le cas des liquides purs à l'avancement. Il semble que la tension critique de mouillage soit différente selon que l'on envisage le mouillage à l'avancement ou au retrait. Sur les figures 3

et 4, on constate que la représentation de Zisman cesse d'être vérifiée pour des tensions superficielles supérieures à 40 mJ.m^{-2}; les autres représentations ont un domaine de linéarité plus étendu.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, 3e éd., p. 267, North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1957.
(2) H. W. FOX et W. A. ZISMAN, *J. Colloïd. Sci.*, 5, 1950, p. 514.
(3) *Ibid.*, 7, 1952, p. 109.
(4) *Ibid.*, 7, 1952, p. 428.
(5) W. A. ZISMAN, *Advances in Chemistry Series*, 43, 1964, p. 1.
(6) YOUNG, *Phil. Trans. Roy. Soc.* (London), 95, 1905, p. 65.
(7) G. ANTONOFF, *Colloïd Chem.*, 7, 1950, p. 83.
(8) L. A. GOOD et R. J. GIRIFALCO, *J. Phys. Chem.*, 61, 1957, p. 904.
(9) *Ibid.*, 64, 1960, p. 561.
(10) F. M. FOWKES, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 2538.
(11) F. M. FOWKES et W. M. SAWYER, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1650.
(12) J. GUASTALLA, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 250.
(13) *Ibid.*, 51, 1954, p. 583.
(14) G. MAC DOUGALL et C. OCKRENT, *Proc. Roy. Soc.* (London), A, 180, 1942, p. 151.
(15) GRAY, *Chemistry and Industry*, 23, 1965, p. 969.
(16) F. M. FOWKES, *Advances in Chemistry Series*, 43, 1964, p. 99.
(17) Cette étude est supportée par la Direction des Recherches et Moyens d'Essais.

(Laboratoire de Génie chimique,
Institut national des Sciences appliquées,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Surtension de l'hydrogène sur le mercure en milieu sulfurique. Influence de la température entre* 20 *et* 200°C. Note (*) de MM. Jean Hardy, Guy Chauvin et Henri Coriou, présentée par M. Georges Chaudron.

Les courbes de polarisation de l'hydrogène sur le mercure en milieu sulfurique sont relevées entre 20 et 200°C, sous une pression de 75 kg.cm^{-2}. Dans la gamme des températures considérées, le coefficient de transfert α est proportionnel à la température absolue T.

Les courbes de surtension de l'hydrogène sur le mercure sont tracées dans une solution normale d'acide sulfurique en utilisant les techniques potentiocinétiques. Un potentiostat de moyenne puissance fixe la tension entre l'électrode étudiée et une électrode de référence [1] schématisée par la chaîne

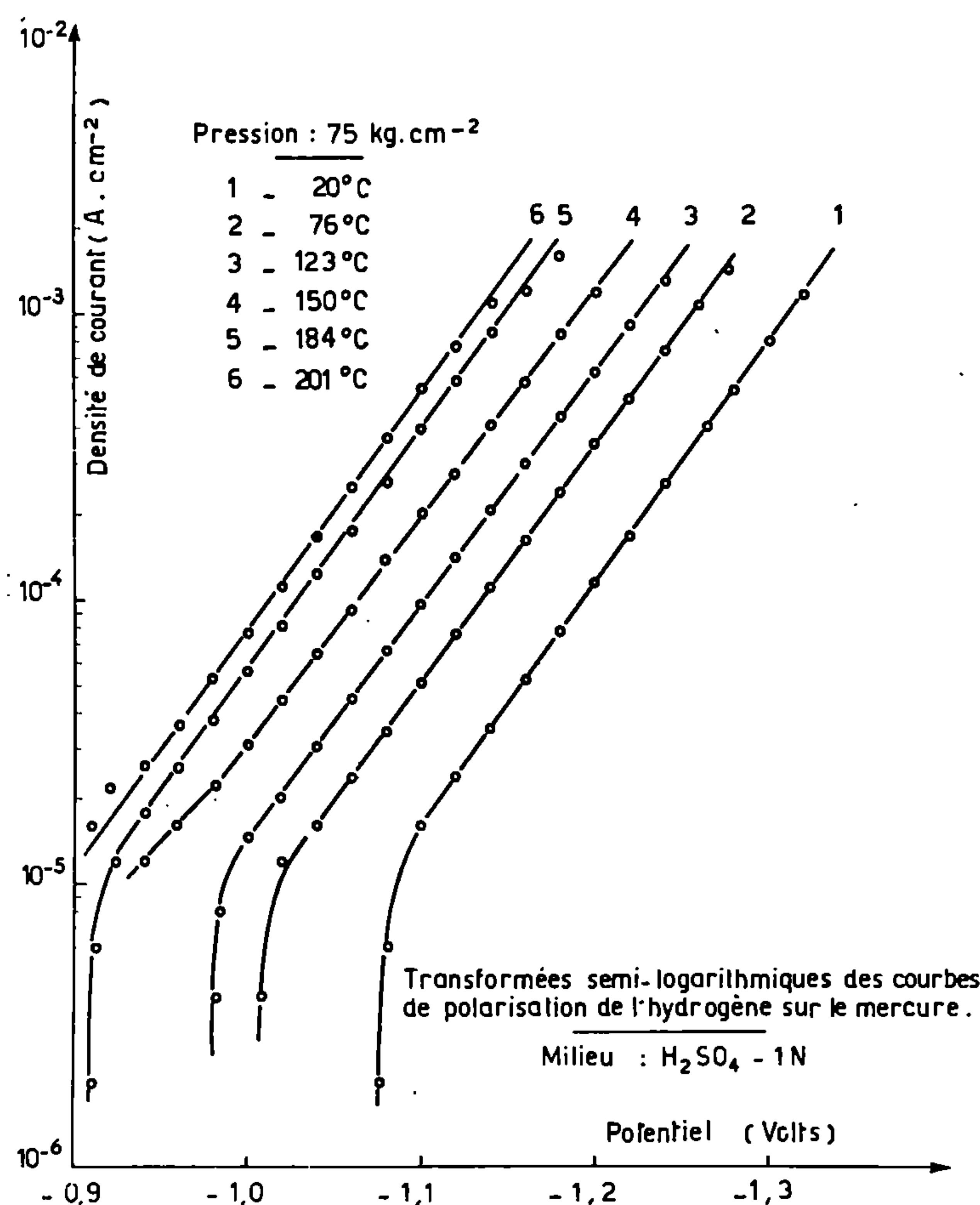

Pb | $PbSO_4$.sat. | H_2SO_4 0,1 N.

Cette électrode peut fonctionner jusqu'à 250°C. Elle permet donc, dans les limites fixées, d'effectuer les mesures dans des conditions isothermes. La vitesse de balayage a été déterminée de façon à travailler dans chaque cas à l'équilibre. On utilise une cellule en verre « pyrex » en forme de U; un diaphragme constitué par un verre fritté (porosité n° 4) sépare le compartiment de travail du compartiment de l'électrode de référence. L'anode est un disque de platine (Ø = 12 mm), la cathode une nappe de mercure (Ø = 19 mm). La cellule, remplie d'acide sulfurique 1 N, se trouve placée dans un autoclave muni de passages étanches à haute résistance électrique. Elle est aux trois quarts immergée dans l'eau contenue dans l'appareil à la température de l'expérience. On a vérifié que le titre de la solution demeure inchangé entre le début et la fin d'un essai. On détermine la température à l'aide d'un thermocouple glissé dans un fourreau en acier inoxydable. Ce fourreau plonge dans l'eau de l'autoclave au voisinage de la cellule. Avant chaque mesure, on élimine l'air par un barbotage d'argon effectué dans le milieu réactionnel et dans l'eau. Une surpression d'argon permet d'atteindre la pression désirée, soit 75 kg.cm^{-2}. Pour obtenir une bonne reproductibilité des courbes, il est nécessaire, au préalable, de polariser cathodiquement l'électrode de mercure, afin de faire disparaître sa légère oxydation.

La figure met en évidence les résultats obtenus : les transformées semi-logarithmiques des courbes de surtension sont des droites entre 2.10^{-5} et $1,5.10^{-3}$ A.cm^{-2} (valeur maximale étudiée). Ces droites étant parallèles, on en déduit que leur pente $\alpha F/RT$ est indépendante de la température

dans les limites précédemment définies (α représentant le coefficient de transfert, T la température absolue, les constantes F et R ayant leur signification habituelle).

Il en résulte que, dans le domaine étudié, le coefficient de transfert α est proportionnel à la température absolue T, le coefficient de proportionnalité étant égal à $(1,8 \pm 0,5) . 10^{-3} . \text{degré}^{-1}$. Cette valeur se recoupe avec



celle trouvée par Bockris ([2]) dans une solution chlorhydrique 0,1 N, soit $(2,3 \pm 0,2) . 10^{-3} . \text{degré}^{-1}$ entre 0 et 40°C, et par Coriou ([3]) : $(2,3 \pm 0,5) . 10^{-3} . \text{degré}^{-1}$, dans l'acide sulfurique 1 N, entre 20 et 80°C.

On a obtenu des résultats identiques en utilisant un appareillage en verre pyrex dans lequel l'électrode de mercure, l'électrode de platine et l'électrode de référence se trouvent chacune dans un compartiment séparé, la séparation étant réalisée par des diaphragmes en verre fritté (porosité n° 4). Enfin, on a vérifié que la pression, aux valeurs considérées, était sans influence sur la forme et la position des courbes; les courbes

ont été tracées, jusqu'à 150°C, sous 10 et 75 kg.cm^{-2}, et jusqu'à 200°C, sous 20 et 75 kg.cm^{-2}.

(*) Séance du 30 juin 1969.

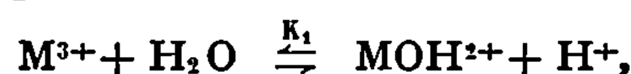
(1) M. Le Peintre, C. Mahieu et J. Monjou, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3389.
(2) J. O'M. Bockris et R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 47, 1951, p. 916.
(3) H. Coriou, J. Huré et Mme Meunier, *Analytica Chimica Acta*, 9, 1953, p. 171.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
Service d'Étude de la Corrosion
et d'Électrochimie,
C. E. N. Saclay,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

RADIOCHIMIE. — *Détermination de la première constante d'hydrolyse de l'americium, du curium, du berkelium et du californium.* Note (*) de MM. **Bernard Désiré, Michel Hussonnois** et **Robert Guillaumont**, présentée par M. Georges Champetier.

Les valeurs de la première constante d'hydrolyse, K_1, des cations M^{3+} ($M \equiv$ Am, Cm, Bk, Cf) ont été déterminées pour un milieu de force ionique 0,1. L'acidité de ces cations augmente légèrement avec le numéro atomique : log K_1 est égal à — 5,92 pour Am^{3+} et Cm^{3+}, à — 5,66 pour Bk^{3+} et à —5,62 pour Cf^{3+}.

Le premier stade de l'hydrolyse des cations M^{3+} des éléments transplutoniens, régi par l'équilibre



$$M^{3+} + H_2O \overset{K_1}{\rightleftharpoons} MOH^{2+} + H^+,$$

est peu connu. Seule la valeur de K_1 relative à Cm^{3+} a été déterminée par l'un de nous ([1]) en étudiant l'extraction de ce cation par formation de chélate avec la thénoyltrifluoroacétone (TTA $\equiv$ HA).

Pour atteindre les valeurs de la première constante d'hydrolyse de Am^{3+}, Bk^{3+} et Cf^{3+}, nous avons utilisé la même méthode d'investigation. Par ailleurs, afin de comparer ces valeurs à celle de Cm^{3+}, nous avons conduit les expériences d'extraction par solvant dans les conditions expérimentales déjà décrites pour le curium ([1]). Nous avons donc mesuré, en fonction du pH, les coefficients de distribution, D, de Am^{III}, Cm^{III}, Bk^{III} et Cf^{III} entre des milieux aqueux : $HClO_4 + LiClO_4 (\mu = 0{,}1)$ et des solutions benzéniques de TTA. Les concentrations maximales en chélatant, $[HA]_{org}$, étaient fixées de façon à éviter la formation de chélates dans les phases aqueuses.

Rappelons que si cette dernière condition est satisfaite, la constante d'hydrolyse K_1 et la constante de l'équilibre de partage, K_e :



$$M^{3+} + 3\,(HA)_{org} \overset{K_e}{\rightleftharpoons} (MA_3)_{org} + 3\,H^+$$

s'obtiennent en étudiant les variations de

$$F \equiv D^{-1}[HA]^3_{org}[H^+]^{-3} = K_e^{-1} + K_1 K_e^{-1}[H^+]^{-1}$$

en fonction de $[H^+]$.

Les valeurs de D pour Am, Cm et Cf ont été mesurées simultanément à partir d'une même solution; celles de Bk étaient déterminées à part. Dans les deux cas, 1 cm^3 de chaque phase était agité dans des tubes de verre à la température de $23 \pm 1^{\circ}C$, jusqu'à l'obtention de l'équilibre de partage.

Les solutions aqueuses renfermant les trois radioéléments ^{241}Am (émetteur α de 5,49 MeV), ^{244}Cm (α de 5,81 MeV) et ^{252}Cf (α de 6,12 MeV) étaient préparées par dilution appropriée d'une solution stock $HClO_4$ 0,1M,

environ 3.10^{-7} M en Am, 8.10^{-9} M en Cm et 3.10^{-10} M en Cf, puis leur pH ajusté à la valeur désirée.

Les concentrations de Am, Cm et Cf dans les phases organiques et aqueuses ont été déduites des activités α totales de fractions aliquotes (0,75 cm³) mesurées à l'aide d'une chambre d'ionisation et des inten-

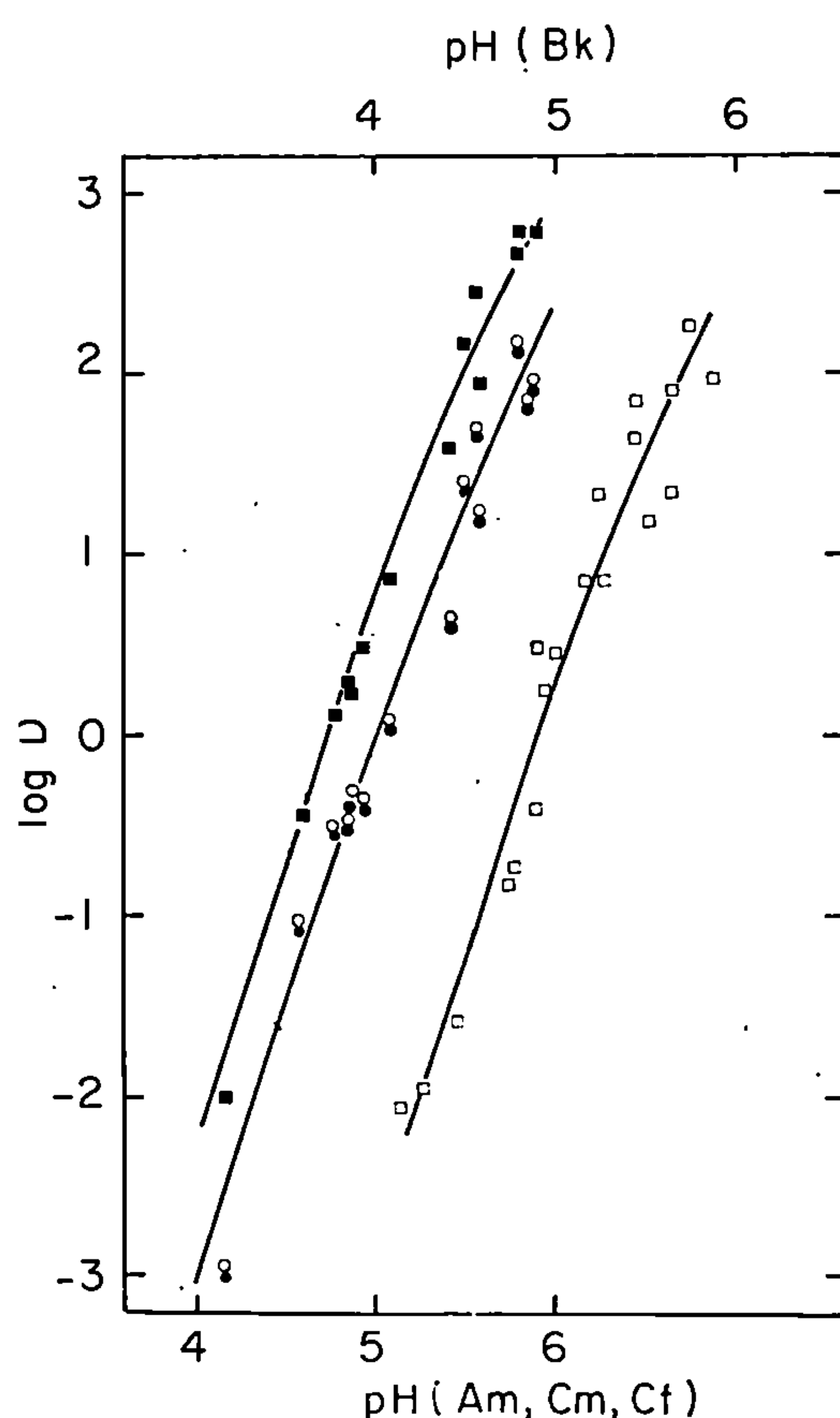


Fig. 1.

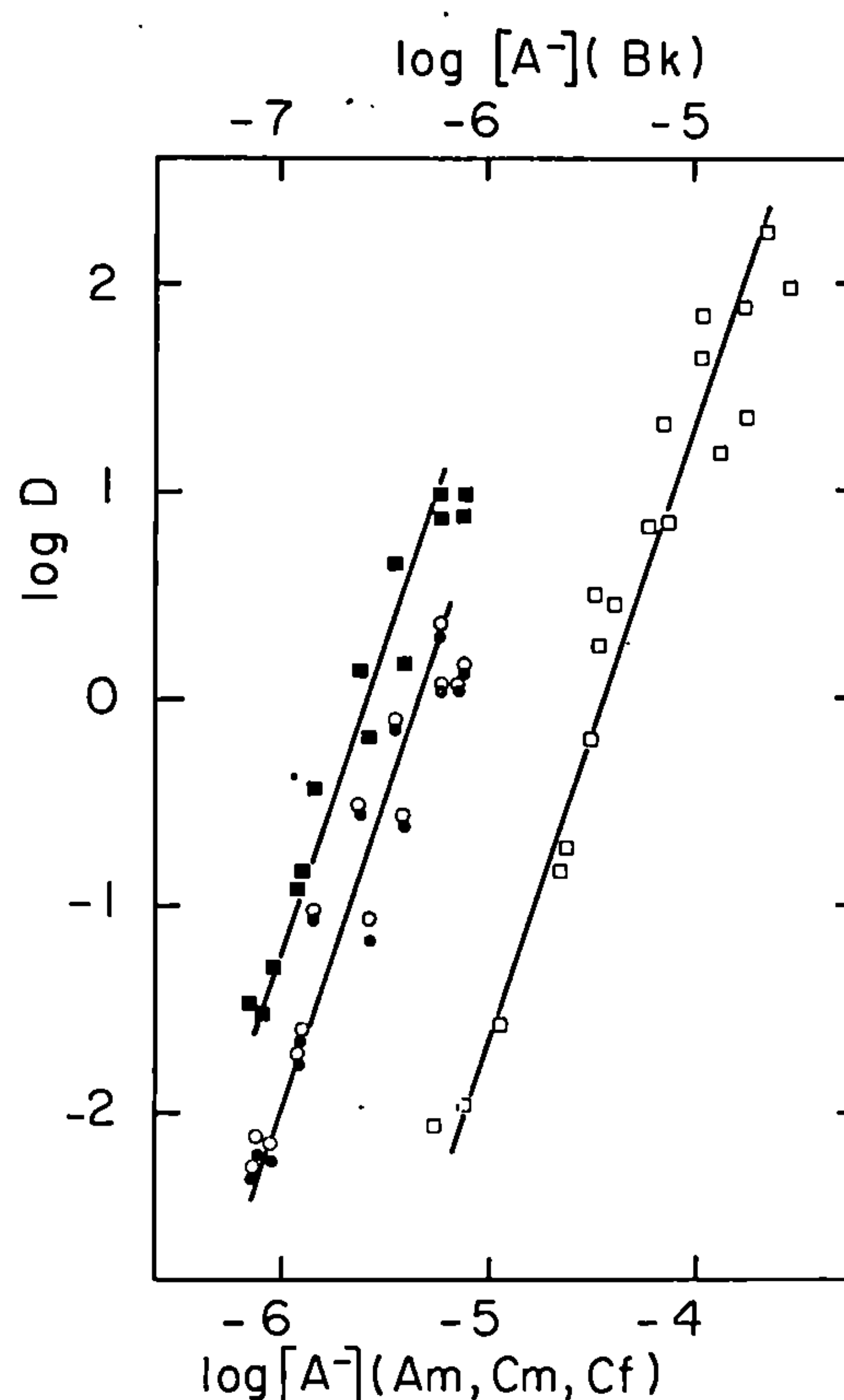


Fig. 2.

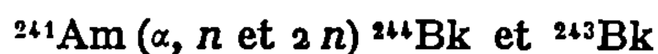
Fig. 1. — Variations de log D pour Am^{III}, Cm^{III}, Bk^{III} et Cf^{III} en fonction du pH. Courbes normalisées pour $[HA]_{org} = 4.10^{-3}$ M.

○ Am; ● Cm; □ Bk; ■ Cf.

Fig. 2. — Variations de log D pour Am^{III}, Cm^{III}, Bk^{III} et Cf^{III} en fonction de log $[A^-]$ ($[A^-] = 4.10^{-3}/1 + 41.10^{6,38}[H^+]$).
Mêmes symboles que pour la figure 1.

sités relatives de chacune d'elles obtenues avec une jonction α. Pour cela, les sources étaient préparées par électrodéposition des éléments sur cathode de platine avec un rendement de 100 %, selon une méthode dérivée de celle décrite par Mitchell [2]. Les aliquotes des phases aqueuses étaient mélangées directement au milieu d'électrolyse approprié. Quant aux phases organiques, il était nécessaire d'effectuer préalablement une extraction quantitative en retour de Am, Cm et Cf dans 1,5 cm³ de HCl 4 M.

Les isotopes de berkélium, ^{243}Bk (C. E.; $T_{1/2} = 4,5$ h) et ^{244}Bk (C. E.; $T_{1/2} = 4,4$ h), que nous avons utilisés étaient produits selon les réactions (³) :



$$^{241}Am\,(\alpha,\, n \text{ et } 2n)\; ^{244}Bk \text{ et } ^{243}Bk$$

par irradiation au synchrocyclotron d'Orsay avec des particules α de 38 MeV, d'un empilement de quatre cibles de 10 μg de ^{241}Am déposés sur des feuilles de platine de 21,6 mg/cm² et de quatre feuilles collectrices d'aluminium de 5,4 mg/cm² destinées à recueillir par recul les produits des réactions nucléaires. Ces dernières étaient dissoutes dans

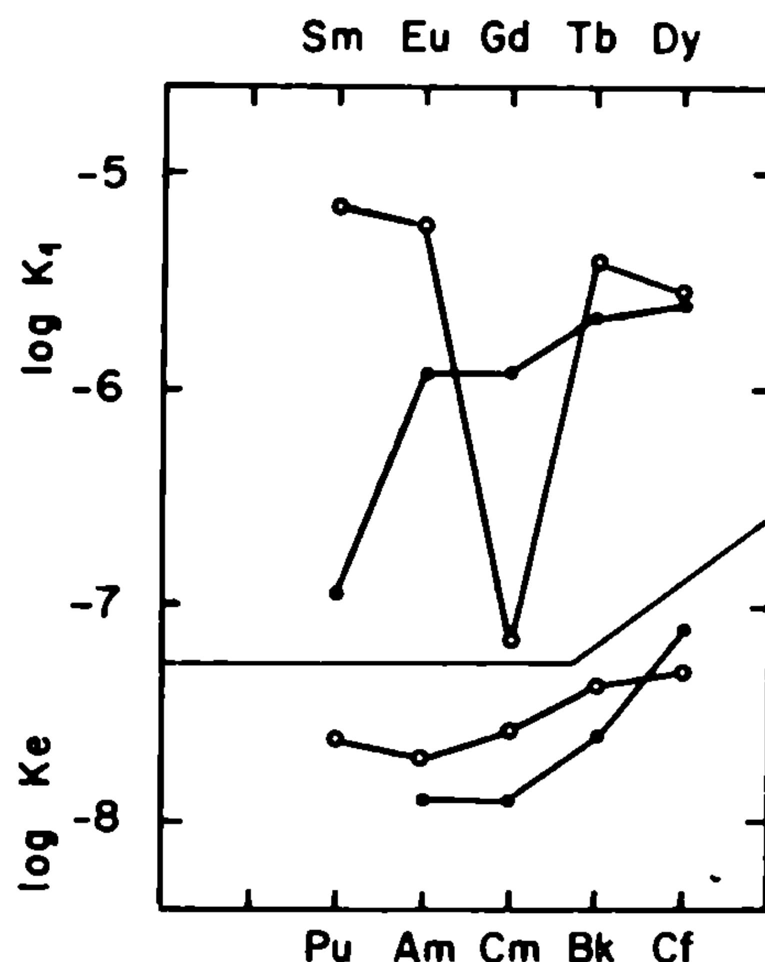


Fig. 3. — Variations de log K_e et log K_1 (*voir* texte) en fonction de Z pour certains éléments des séries « 4*f* », ○, et « 5*f* », ●.

quelques gouttes de HCl concentré chaud puis reprises dans HNO_3 10 M. Les isotopes de Bk étaient ensuite séparés des produits de fission par extraction de Bk^{IV} avec une solution d'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique dans l'hexane (⁴). Les valeurs de D (Bk^{III}) ont été obtenues par comparaison directe de l'intensité du rayonnement X (raies K_{α_1} et K_{α_2} du curium) de parties aliquotes des deux phases, mesurée à l'aide d'un cristal d'iodure de sodium.

Les variations de $\log D = f(\text{pH})$, normalisées pour $[HA]_{org} = 4 \cdot 10^{-3}$ M, et de $\log D = f(\log [A^-])$ sont représentées sur les figures 1 et 2. On constate que les chélates extraits sont de la forme MA_3 et que seuls existent dans les phases aqueuses les ions M^{3+} et MOH^{2+} ($\partial \log D / \partial \log [A^-] = 3$; $\partial \log D / \partial \text{pH} = 3$ puis 2). Les valeurs moyennes de K_e et K_1 calculées à l'aide de la fonction F sont regroupées dans le tableau avec celles de K_1 pour Pu^{III} déterminée par Kraus (⁵) à $\mu \sim 5 \cdot 10^{-2}$. L'erreur sur K_1 est estimée à 25 %.

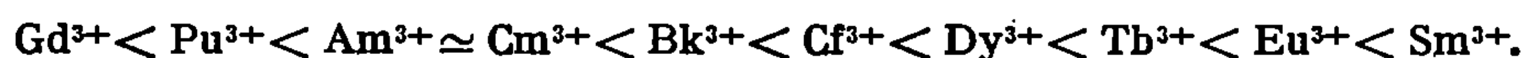
Nos résultats confirment la valeur de K_1 déterminée précédemment pour Cm^{III}. Les valeurs de K_e pour Am^{III}, Cm^{III} et Cf^{III} sont très proches de celles obtenues par Ermakov et Stary [6].

TABLEAU.

	$\log K_e$ ($\mu = 0{,}1$).	$\log K_1$ ($\mu = 0{,}1$).
Pu^{3+}	–	—6,95 (*)
Am^{3+}	—7,90	—5,92
Cm^{3+}	—7,90	—5,92
Bk^{3+}	—7,60	—5,66
Cf^{3+}	—7,10	—5,62

(*) $\mu = 5.10^{-2}$.

Cette étude montre que l'acidité des cations M^{3+} n'augmente que très légèrement lorsque Z croît de 95 à 98. Sur la figure 3, nous avons reporté les valeurs de $\log K_e$ et $\log K_1$ en fonction de Z, pour les comparer notamment avec les valeurs correspondantes de Sm, Eu, Gd, Tb et Dy que l'un de nous [7] a également mesurées. On voit que la tendance à l'hydrolyse des cations M^{3+} croît dans l'ordre :



$$Gd^{3+} < Pu^{3+} < Am^{3+} \simeq Cm^{3+} < Bk^{3+} < Cf^{3+} < Dy^{3+} < Tb^{3+} < Eu^{3+} < Sm^{3+}.$$

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) R. GUILLAUMONT, C. FERREIRA DE MIRANDA et M. GALIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 140-143.

(2) R. F. MITCHELL, *Anal. Chem.*, 32, 1960, p. 326-328.

(3) S. G. THOMPSON, A. GHIORSO et G. T. SEABORG, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 781-789.

(4) D. F. PEPPARD, S. W. MOLINE et G. W. MASON, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 4, 1957, p. 344-348.

(5) K. A. KRAUS et J. R. DAM, *The Transuranium Elements*, Nat. Nucl. Energy, Ser. Div. IV, 14 B, 1949, p. 4-14.

(6) V. A. ERMAKOV et J. STARY, *Radiochimie*, 9, n° 2, 1967, p. 214.

(7) B. DÉSIRÉ, *Thèse 3e cycle*, Paris (à paraître).

(*Division de Radiochimie de l'Institut de Physique nucléaire, Faculté des Sciences d'Orsay,*
Bâtiment 100, 91-*Orsay, Essonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur la densité de lacunes retenues par trempe dans les alliages ordonnés* Fe-Al *de type* L 2_0. Note (*) de M. **Jean Rieu**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans les alliages ordonnés Fe-Al de type L 2_0, il est possible de retenir par trempe une forte densité de lacunes pouvant atteindre par exemple 0,2 %. Ce phénomène n'est pas directement lié à l'influence de la température sur le degré d'ordre. Il trouve probablement son origine dans la valeur élevée du rapport de l'énergie de migration à l'énergie de formation des lacunes.

Dans les métaux et alliages cubiques centrés non ordonnés, la densité de lacunes retenues par un traitement de trempe reste habituellement faible [(1), (2)]. Ceci résulte de la forte énergie de formation des lacunes et de leur faible énergie de migration, l'ordre de grandeur de ces énergies étant, dans ce cas, respectivement égal à 2,4 et 1,3 eV. On cite par exemple une teneur en lacunes de 5.10^{-5} pour le molybdène (3). Certains alliages à transformation ordre-désordre peuvent donner lieu à des phénomènes différents [(4), (5)]. C'est précisément le cas pour les alliages Fe-Al ordonnés de type L 2_0, parmi lesquels nous avons étudié de manière plus approfondie l'alliage à 40 at. % d'aluminium. La plupart des expériences ont été réalisées sur des monocristaux préparés par fusion et solidification contrôlée sous vide ou sous atmosphère légèrement réductrice.

Une quantité importante de lacunes a été mise en évidence par dilatométrie et radiocristallographie sur des échantillons trempés. La figure 1 montre la courbe dilatométrique d'un monocristal ayant subi préalablement une trempe à l'huile depuis 950°C. Au cours du chauffage, effectué à la vitesse de 100°C/h, une légère contraction se produit vers 200-250°C; elle est suivie d'une contraction beaucoup plus importante entre 350 et 450°C; ensuite, jusqu'à 900°C, aucune anomalie ne se manifeste, de même que pendant le refroidissement. Au total, le traitement subi par l'éprouvette dans le dilatomètre a entraîné une contraction relative $\Delta L/L$ de 0,06 %. Aucune contraction ne se produit si l'éprouvette est soumise à un nouveau cycle thermique.

Pour préciser l'origine de la contraction observée, des mesures de paramètre ont été effectuées soit sur un monocristal par la méthode du cristal tournant, soit sur un polycristal par la méthode des poudres. Aucune différence importante n'a pu être mise en évidence entre les échantillons recuits ou trempés. De plus, la largeur des raies est la même pour les deux types d'échantillons.

La contraction observée doit donc être attribuée à l'élimination des lacunes retenues par la trempe préalable de l'éprouvette. La densité de ces lacunes est de $3\,\Delta L/L$ soit 0,2 % environ dans l'exemple choisi.

Il y a lieu de noter d'autre part que cette quantité de lacunes n'est pas directement liée aux variations du degré d'ordre avec la température de trempe. En effet, pour l'alliage Fe-Al à 40 at. % d'aluminium, la température critique est voisine de 1150°C et le degré d'ordre est pratiquement inchangé entre la température ambiante et 900°C. Or, suivant la courbe de la figure 2, la valeur de la contraction $\Delta L/L$ au cours d'un essai dilato-

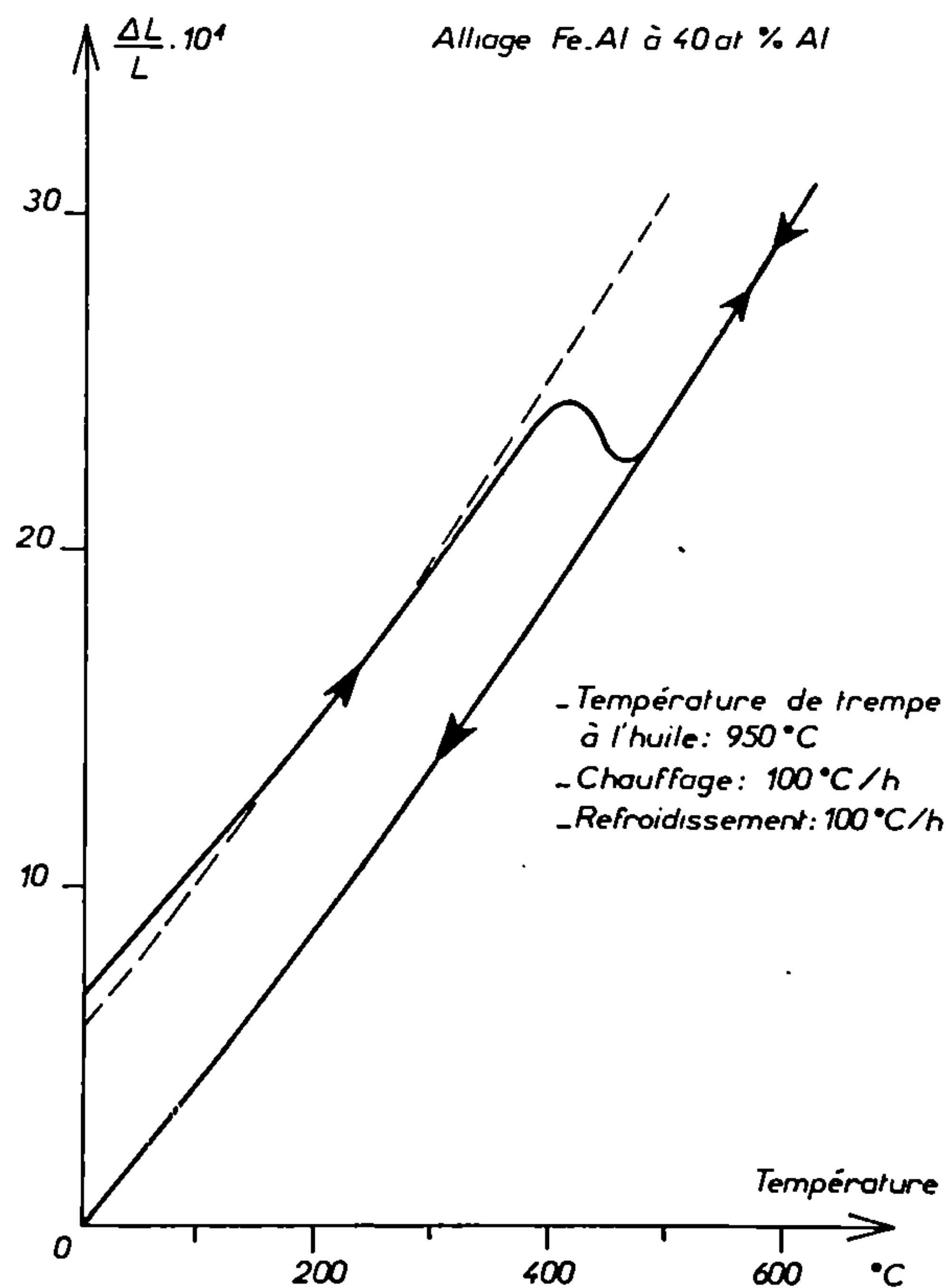


Fig. 1. — Courbe dilatométrique d'un échantillon monocristallin trempé à l'huile depuis 950°C.

métrique isotherme à 400°C augmente rapidement dès que la température de trempe dépasse 600°C. Cette figure montre en outre que le temps nécessaire pour atteindre la longueur d'équilibre à 400°C dépend fortement de la température de trempe.

De plus, pour ces alliages, il n'est pas possible de retenir par trempe un état désordonné. On ne peut donc pas interpréter la contraction au revenu en invoquant une remise en ordre de l'alliage.

Dans le but de préciser les phénomènes observés, nous avons cherché à mesurer les énergies de formation et de migration des lacunes.

L'énergie de formation E_f a pu être évaluée à partir de la figure 3 sur laquelle on a porté Log $\Delta L/L$ en fonction de l'inverse de la température

absolue de trempe. La valeur obtenue, soit 0,8 eV, est en fait une énergie apparente de formation : l'énergie réelle correspondrait au cas idéal où toutes les lacunes existant à la température de trempe seraient retenues à la température ambiante. Pour des températures de trempe supérieures à 900°C, le phénomène est plus complexe : une mise en ordre peut se produire et des lacunes peuvent disparaître par effet de revenu pendant la trempe.

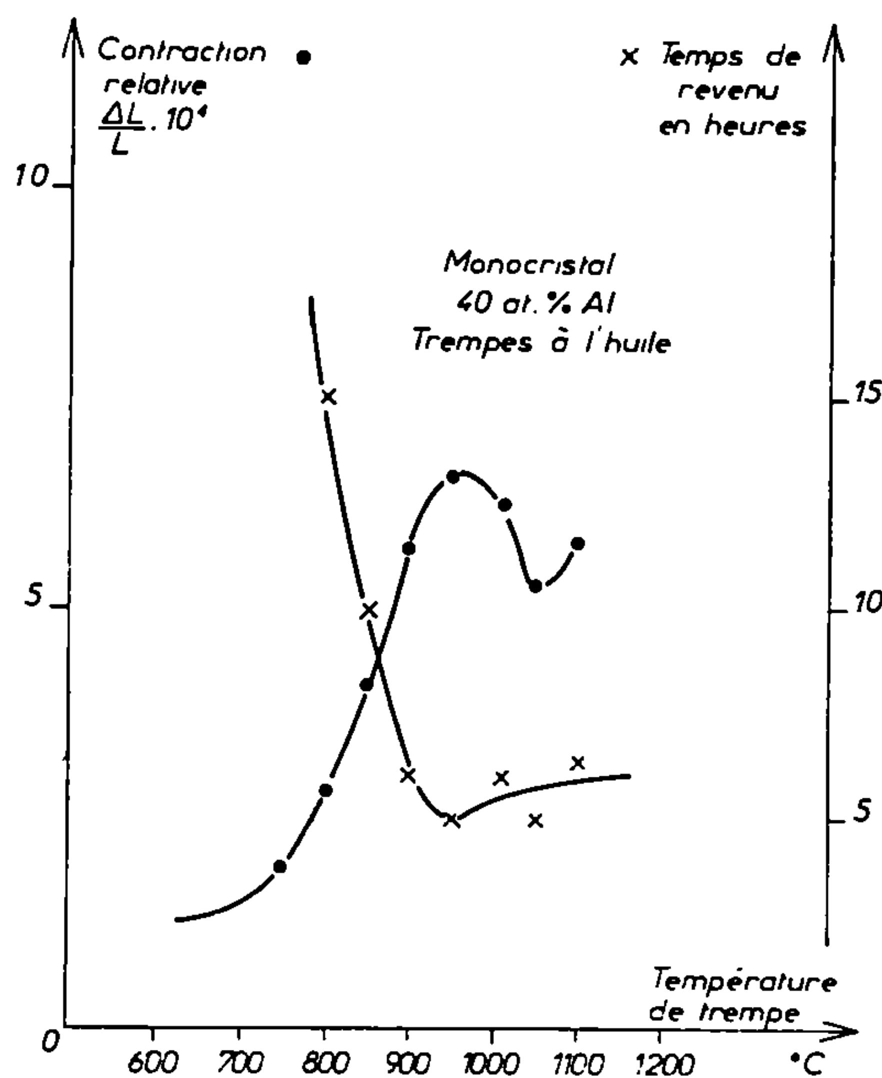


Fig. 2. — Contraction relative et temps pour atteindre l'équilibre à 400°C d'un échantillon monocristallin trempé à l'huile.

Pour évaluer l'énergie de migration E_m, on a mesuré la vitesse d'élimination des lacunes par des essais dilatométriques isothermes à diverses températures comprises entre 350 et 500°C. Pour deux températures de trempe, 875 et 950°C, les valeurs de E_m sont respectivement égales à 1,5 et 1,3 eV pour un alliage à 40 at. % d'aluminium.

L'énergie de formation des défauts varie assez peu avec la teneur en aluminium de l'alliage. En première approximation, on peut dire qu'elle passe de 0,7 à 0,9 eV lorsque la teneur en aluminium varie de 35 à 45 at. %.

L'énergie de migration paraît plus sensible à la composition de l'alliage. Elle atteindrait 2 eV pour un alliage à 43 at. % d'aluminium trempé depuis 950°C.

Ainsi le rapport E_m/E_f est ici de l'ordre de 2 alors qu'il serait voisin de 0,5 pour les métaux et alliages cubiques centrés non ordonnés. Cette

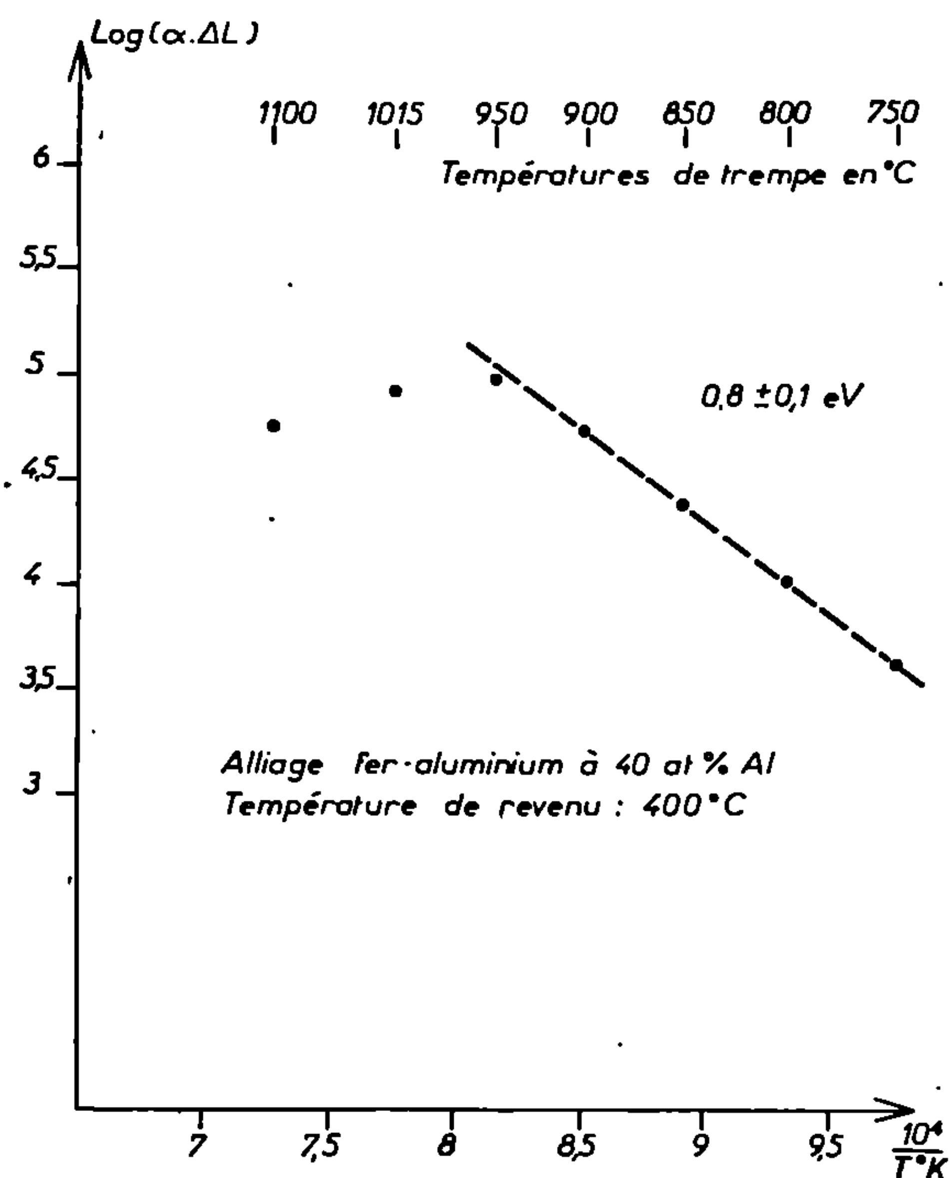


Fig. 3. — Calcul de l'énergie de formation des lacunes : graphique traduisant Log (αΔL) en fonction de l'inverse de la température absolue de trempe.

différence peut expliquer la très forte densité de lacunes retenues par trempe dans les alliages ordonnés de structure $L 2_0$.

Il est, de plus, vraisemblable que les lacunes ne sont pas distribuées en quantités équivalentes sur les deux types de sites du réseau cubique centré (6).

(*) Séance du 23 juin 1969.

(1) D. P. GREGORY, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 623.
(2) H. SCHULTZ, *Acta Met.*, 12, 1964, p. 761.
(3) J. D. MEAKIN, A. LAWLEY et R. C. KOO, p. 767 in *Lattice Defects in Quenched Metals*, Academic Press, 1965.
(4) M. S. WECHSLER, *Acta Met.*, 5, 1957, p. 150.
(5) A. BALL et R. E. SMALLMAN, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 233.
(6) C. Y. CHENG, P. P. WYNBLATT et J. E. DORN, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 1035.

(*Département de Métallurgie, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 bis, cours Fauriel, 42-Saint-Étienne, Loire.*)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *Croissance épitaxique de* HgTe *sur* CdTe *en présence d'un gradient de température.* Note (*) de MM. **Francis Bailly**, **Gérard Cohen-Solal**, **Ludvik Svob** et **Yves Marfaing**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Nos travaux antérieurs [(1) à (6)] ont montré qu'il était possible d'obtenir une croissance épitaxique d'un matériau sur un autre, en régime isotherme. D'autres chercheurs (7) ont repris cette méthode et se sont intéressés aux résultats obtenus en introduisant un gradient de température entre source (HgTe ou solution solide Hg-Cd-Te) et substrat (CdTe). Nous donnerons ici une analyse théorique de la croissance de HgTe sur CdTe en présence d'un faible gradient de température ainsi que des résultats expérimentaux complétant ceux de (7).

1. Étude théorique. — Rappelons que, dans (3), nous avions émis l'hypothèse confirmée expérimentalement, que la croissance en régime isotherme était due à la diffusion, hors de la zone de solution solide formée en cours de croissance, de lacunes de mercure. En l'absence de gradient de température, on peut décrire la cinétique de croissance par

$$K\, d\zeta_0 = \pi j_v\, dt, \tag{1}$$

où ζ_0 est l'épaisseur de la couche à un instant donné t_0, π la probabilité d'évaporation de HgTe et j_v le flux de lacunes dû à l'interdiffusion dans le substrat, donné par l'expression approchée $j_v = D_v \Delta C/\zeta_0$, D_v est le coefficient de diffusion pour la migration des lacunes et ΔC la différence des concentrations de lacunes entre le volume et la surface du substrat. On obtient par intégration la loi de croissance en régime isotherme, bien vérifiée par l'expérience [(1) à (7)] :

$$\zeta_0^2 = 2\frac{\pi}{K} D_v \Delta C t_0. \tag{2}$$

Si l'on ajoute un gradient de température entre source et substrat on doit modifier l'équation (1) pour tenir compte de forces supplémentaires et écrire en première approximation :

$$K\, d\zeta = \pi j_v\, dt \pm \pi j_{\tau}\, dt, \tag{3}$$

j_{τ} est le flux de matière associé au gradient de température. Le signe (+) dans l'équation (3) correspond à une température de la source supérieure à celle du substrat (gradient « positif ») et le signe (—) correspond à la situation inverse (gradient « négatif »). On a

$$j_{\tau} = \frac{1}{T}\frac{\Delta T}{\delta} D_{\tau}, \tag{4}$$

où ΔT est la différence de température entre source et substrat séparés par la distance δ et D_τ est un coefficient de diffusion associé au transport de matière dans le gradient thermique. (3) devient alors

$$d\zeta = \frac{\pi}{K}\left(\frac{D_v \Delta C}{\zeta} \pm \frac{1}{T}\frac{\Delta T}{\delta} D_\tau\right) dt. \tag{5}$$

1.1. *Cas d'un gradient positif.* — La solution de (5), compte tenu des conditions initiales ($\zeta = 0$ pour $t = 0$), s'écrit

$$\zeta + \alpha \operatorname{Log} \frac{\alpha}{\zeta + \alpha} = ht. \tag{6}$$

On a posé

$$\alpha = \frac{T\delta}{\Delta T}\frac{D_v}{D_\tau}\Delta C; \qquad h = \frac{\Delta T}{T\delta} D_\tau \frac{\pi}{K}. \tag{7}$$

La relation (6) ne peut être résolue en ζ que dans deux cas simples si $\alpha \gg 0$ (gradient faible), on peut développer le logarithme

$$\zeta^2 \simeq 2 D_v \Delta C \frac{\pi}{K} t. \tag{8}$$

C'est la loi de croissance en régime isotherme, ce que l'on pouvait prévoir *a priori* en négligeant dans (3) le terme dû au gradient thermique. Si $\alpha \ll 1$ (gradient élevé), (6) se réduit à

$$\zeta \simeq \frac{\Delta T}{T\delta} D_\tau \frac{\pi}{K} t = ht. \tag{9}$$

L'épaisseur de la courbe est alors une fonction linéaire du temps. Ce résultat, mis en évidence expérimentalement [7], peut être obtenu directement à partir de (3) en négligeant le terme dû au gradient de lacunes. En dehors de ces deux limites, on doit conserver la relation complète (6). On peut cependant établir une relation intéressante entre les grandeurs α et h. En effet, de (7) et (2), on déduit

$$\alpha h = \frac{\pi}{K} D_v \Delta C = \frac{1}{2}\frac{\zeta_0^2}{t_0}, \tag{10}$$

où le dernier membre caractérise la croissance isotherme seule.

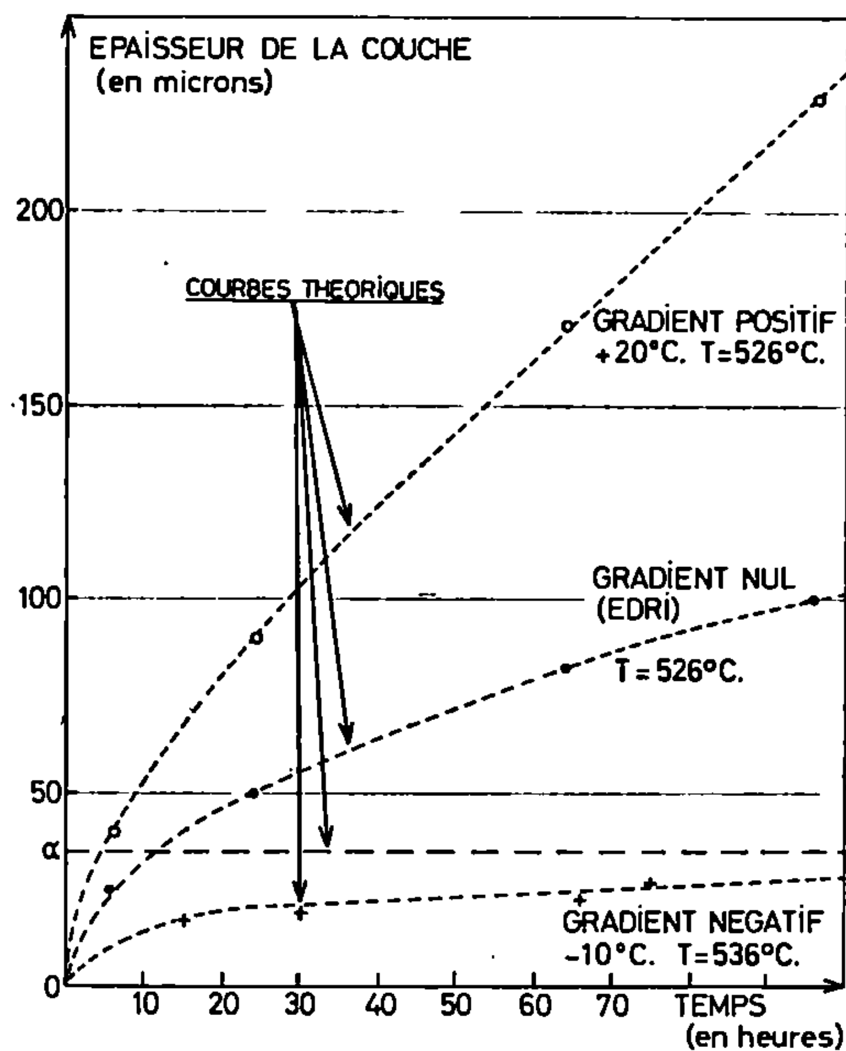
1.2. *Cas d'un gradient négatif.* — La solution de (5) devient alors, avec les mêmes notations :

$$-\zeta + \alpha \log \frac{\alpha}{\alpha - \zeta} = ht. \tag{11}$$

La relation (10) entre α et h est toujours valable. Pour représenter la réalité physique, la relation (11) nécessite à la fois, que l'on ait, $\alpha > \zeta$ et que le premier membre soit positif. Cette deuxième condition est toujours vérifiée dès lors que la première l'est. Remarquons que $\alpha > \zeta$ peut s'interpréter en terme de flux, par $j_\tau < j_v$. Alors que dans les cas isotherme et à gradient positif, l'épaisseur de la couche peut croître sans limite avec le

temps, cette épaisseur reste toujours limitée par la valeur de α, inversement proportionnelle à celle du gradient, si le gradient est négatif. Si le gradient est très faible ($\alpha \gg 1$), on retrouve l'approximation (8) identique à la cinétique de E. D. R. I.

2. Vérification expérimentale. — Nous avons procédé à une série d'expériences à température de substrat et valeur de gradient positif



Variation de l'épaisseur de la couche avec la durée d'expérience.

données. Comme le montre la figure, la variation de l'épaisseur est bien représentée par la loi théorique (6) avec les valeurs de paramètres :

$$\alpha = 100\,\mu; \qquad h = \frac{1,18\,\mu}{h}.$$

Un autre test de validité est fourni par la relation (10). Les valeurs déterminées plus haut pour α et h conduisent à $\alpha h = 118\,\mu^2/h$. Par ailleurs dans la disposition E. D. R. I., avec $T = 526^\circ C$, on obtient $\zeta_0 \simeq 85\,\mu$ et $t_0 \simeq 66\,h$. Entre ces deux expériences la température de la source accroît la valeur de la probabilité d'évaporation π qui apparaît dans l'expression de h. En tenant compte de cette variation [*cf.* valeurs citées dans ([3])] on obtient la valeur théorique $\alpha h \simeq 106\,\mu^2/h$, qui ne diffère que de 10 % environ de la valeur expérimentale ($118\,\mu^2/h$).

La théorie est aussi vérifiée qualitativement dans le cas d'un gradient négatif. On constate en effet que, bien que la source soit plus froide que le substrat, la croissance se produit encore. La forme théorique de la

courbe $\zeta(t)$ donnée par la relation (11) est bien vérifiée qualitativement; en particulier il existe dans ce cas une borne supérieure à l'épaisseur de la couche. Un calcul théorique grossier conduit ici à une valeur de 90 μ pour cette limite, nettement supérieure à la valeur expérimentale de 30 μ. Cette différence provient vraisemblablement du fait que nos calculs ne tiennent compte que du transport du mercure et du tellure, ce qui est légitime dans la disposition E. D. R. I. [(2), (3)], et *a fortiori* dans le cas d'un gradient positif. Au contraire, dans le cas d'un gradient négatif il faudrait tenir compte de l'évaporation du cadmium puisque le substrat de CdTe est à une température supérieure à celle de son environnement.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) G. Cohen-Solal, Y. Marfaing, F. Bailly et M. Rodot, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 931.

(2) G. Cohen-Solal, Y. Marfaing et F. Bailly, *Rev. Phys. appl.*, 1, 1966, p. 11.

(3) F. Bailly, Y. Marfaing, G. Cohen-Solal et J. Melngailis, *J. Phys.*, 28, 1967, p. 273.

(4) Y. Marfaing, G. Cohen-Solal et F. Bailly, *Int. Conf. Crystal Growth*, Boston, 1966.

(5) F. Bailly, *Thèse Doctorat*, Orsay, 1967.

(6) G. Cohen-Solal, *Thèse Doctorat*, Orsay, 1967.

(7) O. N. Tufte et coll., *Intrinsic infrared detector development*, Honeywell Corporate Research Center, mai 1967.

(*Laboratoire de Magnétisme et de Physique des Solides, C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Meudon-Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Constitution en solution des carbonatocérates (IV).*

Note (*) de Mme **Jacqueline Dervin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur a montré par cryoscopie dans l'eutectique KNO_3-glace, par potentiométrie et par échange sur résine anionique, que les carbonatocérates (IV) solubles, formés en présence d'un excès d'ions CO_3^{2-}, répondent, selon le rapport des concentrations CO_3^{2-}/Ce^{4+}, aux formules $[Ce(CO_3)_4]^{4-}$ et $[Ce(Co_3)_5]^{6-}$.

Des tétra et pentacarbonatocérates ayant été isolés à l'état solide [(1), (2)], nous nous sommes attachés à élucider l'état ionique en solution, de ces complexes. Les méthodes utilisées ont été mises à l'épreuve dans des travaux antérieurs [(3) à (7)] relatifs à d'autres types de carbonates complexes.

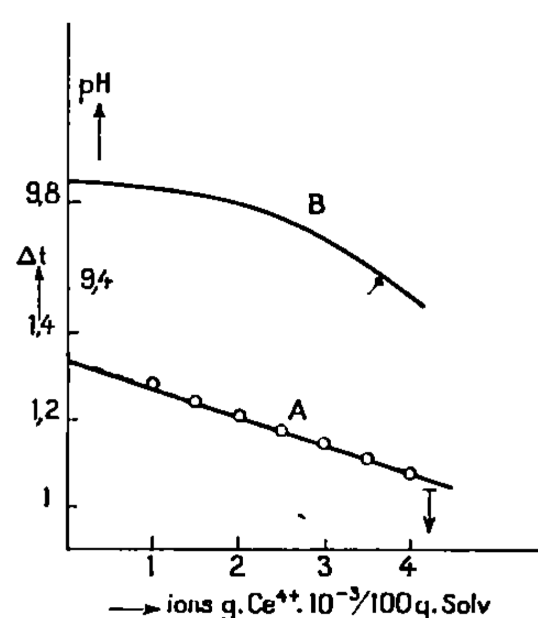
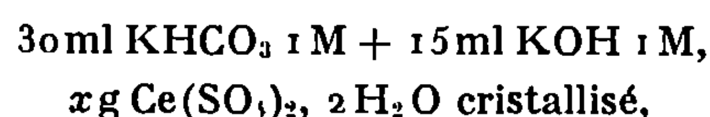


Fig. 1.

1. Étude cryoscopique. — Le mélange tampon $KHCO_3$-K_2CO_3 est titré par le sulfate de cérium solide (afin d'éviter l'introduction d'ions H^+ apportés par ce sel en solution) dans l'eutectique KNO_3-glace. Nous avons opéré sur les mélanges suivants :



$$30\,ml\ KHCO_3\ 1\,M + 15\,ml\ KOH\ 1\,M,$$
$$x\,g\ Ce(SO_4)_2,\ 2\,H_2O\ \text{cristallisé},$$

le tout étant ramené à 50 ml et l'abaissement cryoscopique Δt mesuré en présence de 10 g de KNO_3 cristallisé (*fig.* 1 A).

Si Δt_0 est l'abaissement cryoscopique à l'origine (extrapolé sur la courbe 1 A), l'abaissement moléculaire K_0 est $\Delta t_0/C$, soit $1{,}33/0{,}06 = 22{,}1$, C étant $[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-]$.

Si Δt est l'abaissement obtenu après addition de xg $Ce(SO_4)_2, 2H_2O$, correspondant à c ions-g Ce^{4+} pour 100 g de solvant, on sait ([7]) que l'on doit avoir

$$\frac{\Delta t_0 - \Delta t}{c} = K_0 n, \qquad (1)$$

où n représente la variation du nombre de particules au cours de la réaction de complexion.

Le pH diminuant au cours du titrage (courbe 1 B), en raison de la variation du rapport $[CO_3^{2-}]/[HCO_3^-]$, les valeurs de Δt_0 doivent être corrigées à l'aide d'une courbe d'étalonnage ([7]). On obtient ainsi $[(\Delta t_0)_{corr} - \Delta t]_{exp}$. Par ailleurs les ions SO_4^{2-} introduits par le réactif interviennent dans l'abaissement cryoscopique. On le comptabilisera en se reportant à la courbe d'étalonnage cryoscopique par K_2SO_4 1 M du mélange HCO_3^--CO_3^{2-} identique au précédent. On obtient ainsi $(\Delta t_0 - \Delta t)_{SO_4}$.

Dans ces conditions les valeurs de $\Delta t_0 - \Delta t$, dues au complexe seul, sont égales à la somme algébrique

$$[(\Delta t_0)_{corr} - \Delta t]_{exp} - (\Delta t_0 - \Delta t)_{SO_4}.$$

La valeur moyenne de $\Delta t_0 - \Delta t/c$ (c compris entre 1.10^{-3} et 4.10^{-3}) étant 83,75, il vient d'après la relation (1), $n \# 4$, en bon accord avec l'équation de réaction ([2]) :



$$5\,CO_3^{2-} + Ce^{4+} \rightleftharpoons [Ce(CO_3)_5]^{6-}. \qquad (2)$$

2. Étude potentiométrique. — Nous sommes partis du mélange :

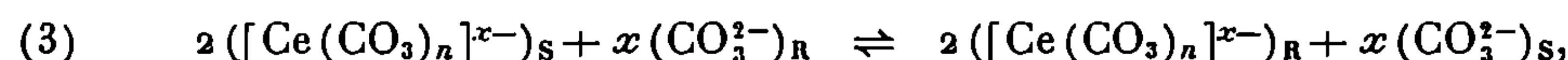
30 ml $KHCO_3$ 1 M + 15 ml KOH 1 M,
xg $Ce(SO_4)_2, 2H_2O$ cristallisé,
16 g KNO_3 cristallisé,

le tout étant ramené à 100 ml et titré par HNO_3 1 M.

Pour chaque valeur de $[Ce^{4+}]$ on connaît, d'après l'équation (2), la quantité d'ions CO_3^{2-} consommés pour former le complexe et, par là, le volume de HNO_3 1 M nécessaire à la neutralisation de CO_3^{2-} restant. Ces valeurs calculées sont très voisines des valeurs expérimentales (tableau) et confirment la mise en jeu de $5\,CO_3^{2-}$ pour $1\,Ce^{4+}$ lors de la formation du complexe.

		Abscisse du point d'équivalence	
Courbe.	$[Ce^{4+}]$.	calculé.	expérimental.
a	0	15	15
b	$1,25.10^{-3}$	14,38	14,40
c	1,87 »	14,01	14,05
d	2,5 »	13,75	13,75

3. Étude par résine échangeuse d'ions. — D'après la méthode utilisée par F. Fromage [6], la réaction d'échange entre la résine et la solution est du type



$$(3) \qquad 2([Ce(CO_3)_n]^{x-})_S + x(CO_3^{2-})_R \rightleftharpoons 2([Ce(CO_3)_n]^{x-})_R + x(CO_3^{2-})_S,$$

où les indices R et S symbolisent les phases résine et solution.

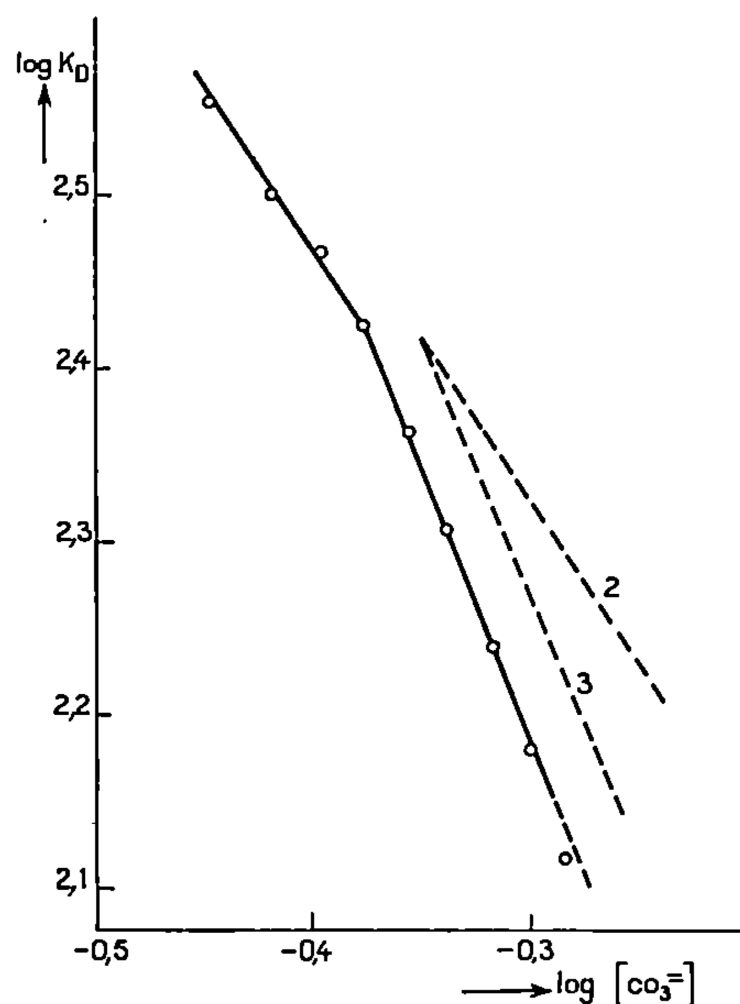


Fig. 2.

Le coefficient de distribution K_D est défini par $K_D = [Ce]_R/[Ce]_S$, $[Ce]_R$ représentant la concentration dans 1 g de résine et $[Ce]_S$ dans 1 ml de solution, quelle que soit la forme sous laquelle se trouve le cérium. En présence d'un excès de CO_3^{2-} l'ion complexe est stabilisé, donc

$$[Ce]_R \# ([Ce(CO_3)_n]^{x-})_R \quad \text{et} \quad [Ce]_S \# ([Ce(CO_3)_n]^{x-})_S.$$

La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre (3) conduit à

$$K = K_D^2 \frac{[CO_3^{2-}]_S^x}{[CO_3^{2-}]_R^x},$$

expression dans laquelle la concentration du cérium dans la résine est très faible par rapport à $[CO_3^{2-}]_R$, donc $[CO_3^{2-}] = \text{Cte}$. D'où

$$(4) \qquad \frac{d \log K_D}{d \log [CO_3^{2-}]_S} = -\frac{x}{2}.$$

L'expression $\log K_D = f(\log [CO_3^{2-}]_S)$ est donc une droite dont la pente permet de déterminer la charge x du complexe formé.

Le mélange de 50 ml de $(NH_4)_2CO_3$ fraîchement préparé à concentration variable et de $Ce(SO_4)_2$ à concentration constante (1.10^{-3} M) est agité

pendant 4 heures en présence de 3 g de résine Dowex 1-X 8 sous forme de carbonate. Lorsque l'équilibre est atteint, les solutions sont filtrées et on dose le cérium fixé sur la résine. Pour cela on élue cette dernière par deux fois avec K_2CO_3 2 M et le cérium est dosé directement dans l'éluat par polarographie.

On voit, sur la figure 2, que les points expérimentaux se rangent sur une droite de pente 3 (pente théorique en traits discontinus sur la figure) pour $[CO_3^{2-}] > 0{,}4$ M (au-delà de 0,6 M les erreurs expérimentales ne sont plus négligeables lors du calcul de K_D), ce qui conduit à $x = -6$, et une droite de pente 2 pour $[CO_3^{2-}] < 0{,}4$ M qui conduit à $x = -4$, d'après la relation (4).

L'existence en solution des ions $[Ce(CO_3)_5]^{6-}$ et $[Ce(CO_3)_4]^{4-}$ est donc bien confirmée et se trouve en bon accord avec les conclusions de l'étude polarographique de Dolezal et Novak ([8]) et de l'étude par dialyse de Franck ([9]).

(*) Séance du 30 juin 1969.

([1]) L. Lortie, *Ann. Chim.*, 10, 1930, p. 408.
([2]) V. A. Golovnya et L. A. Popeslova, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 5, 1960, p. 498.
([3]) J. Faucherre et J. Dervin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2264.
([4]) J. Faucherre et J. Dervin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2769.
([5]) J. Faucherre et F. Fromage, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1964, p. 1244.
([6]) F. Fromage, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 30.
([7]) J. Faucherre et J. Dervin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2088.
([8]) J. Dolezal et J. Novak, *Chem. Listy*, 52, 1958, p. 582.
([9]) B. Franck, *Ann. Univ. Maria Curie*, Sklodowska, Lublin, Sect. A, 15, 1960, p. 85.

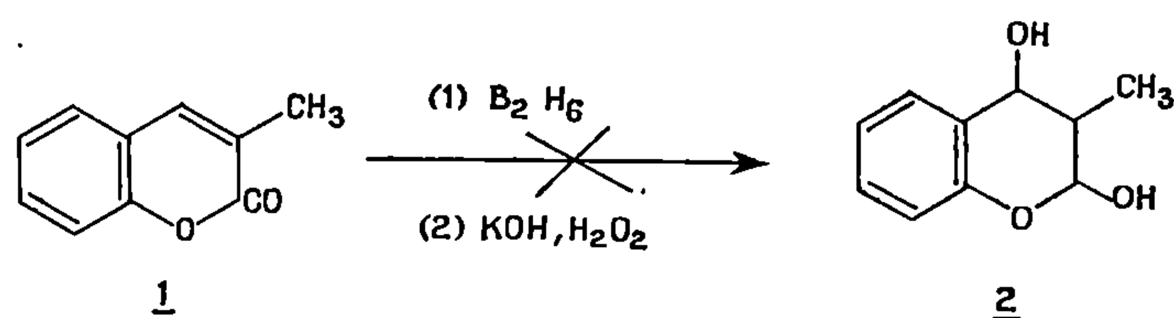
*(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse, 51-Reims, Marne.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'hydroboration des coumarines.* Note (*) de MM. **Berdj S. Kirkiacharian** et **Daniel Raulais**, présentée par M. Henri Normant.

L'hydroboration des hétérocycles coumariniques conduit principalement aux dérivés hydroxylés du chromanne.

La double liaison en position 3.4 de la coumarine et de ses dérivés possède un certain caractère oléfinique. C'est ainsi que l'hydrogénation catalytique de coumarines a pu être réalisée dans différentes conditions pour conduire aux dihydrocoumarines correspondantes [(1), (2)]. Néanmoins, il faut noter que cette réduction s'effectue très difficilement dans le cas des coumarines substituées en position 3 ou 4 (3).

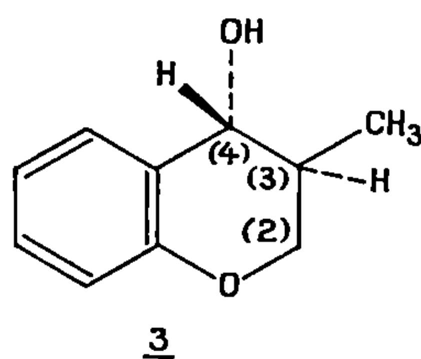
Dans le but de contribuer à l'étude de la réactivité de cette double liaison, nous avons fait appel à la réaction d'hydroboration. Nous pensions ainsi, en partant de la méthyl-3 coumarine 1, obtenir le dérivé réduit dihydroxylé 2 difficilement accessible par d'autres voies.



En effet, en cas d'addition sur la double liaison, la fonction hydroxyle doit se placer sur le sommet le moint encombré (4). De plus, il est connu que l'hydroboration permet la réduction des fonctions lactoniques pour conduire à la formation d'un hémicétal [(5), (6)].

Dans ces conditions, le dérivé attendu aurait donc dû correspondre au dihydroxy-2.4 chromanne, 2.

En fait, la réaction, effectuée selon une technique devenue classique (7), aboutit à un composé majeur qui a pu être isolé par chromatographie sur



colonne de gel de silice (solvant d'élution : chloroforme) et qui a été identifié à l'hydroxy-4 méthyl-3 chromanne, 3, provenant de l'hydroboration attendue en 3.4 et de la réduction du noyau coumarinique en chromanne.

La structure de l'hydroxy-4 méthyl-3 chromanne-3 (F 98-99°, cristallisé dans benzène-éther de pétrole) a pu être établie par l'étude de spectres ultraviolet pris dans éthanol (λ_{max} 274-282 mm), infrarouge [absence de bande carbonyle, ν(OH) = 3 260 cm^{-1}] et de masse (pic moléculaire m/e = 164), ainsi que des spectres de R. M. N. de ce produit et de son dérivé acétylé (tableau I).

TABLEAU I.

CH_3.	$H_{(2)}$.	$H_{(3)}$.	$H_{(4)}$.	OH.	Acétyl.
		Hydroxy-4 méthyl-3 chromanne, 3.			
3 H doublets à 58 Hz J = 7 Hz	2 H doublets 243 Hz	1 H multiplet 120 Hz	1 H doublet 254 Hz J = 7,5 Hz	1 H 140 Hz	—
		Acétoxy-4 méthyl-3 chromanne.			
3 H doublets 58,5 Hz J = 7 Hz	H doublet 246 Hz H doublet 256 Hz J = 11 Hz	1 H multiplet 120 Hz	1 H doublet 339 Hz J = 4 Hz	–	3 H singulets 122 Hz

Tous les spectres de R. M. N. ont été enregistrés sur un appareil « Varian » A 60 en solution dans le deutériochloroforme avec le tétraméthylsilane comme référence interne.

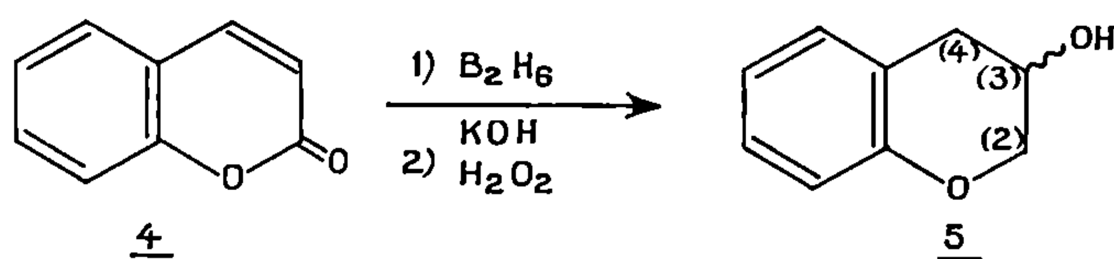
En vue de vérifier la généralité de la réduction du groupement lactonique et de noter son influence propre au cours de l'addition sur la double liaison, cette réaction a été effectuée sur la coumarine elle-même, 4. Avec des conditions opératoires identiques, la réduction de la lactone aboutit au noyau chromanne, alors que la fixation du groupement hydroxyle s'effectue principalement sur le sommet 3. La structure de l'hydroxy-3 chromanne 5 (F 80° cristallisé dans un mélange benzène-éther de pétrole)

TABLEAU II.

$H_{(2)}$.	$H_{(3)}$.	$H_{(4)}$.	OH.	Acétyl.
		Hydroxy-3 chromanne-5.		
2 H 244 Hz dans massif de pic	1 H multiplet 250 Hz	2 H doublets 173 et 178 Hz J = 7 Hz	1 H singulet 148 Hz	–
		Acétoxy-3 chromanne.		
2 H doublets 249 Hz J = 3 Hz	1 H multiplet 314 Hz	2 H doublets 176 et 182 Hz J = 5 Hz	–	3 H singulets 120 Hz

obtenu, a été établie par ses spectres ultraviolet (éthanol, λ_{max} 274-282 mm), infrarouge [KBr : absence de bande carbonyle, ν(OH) = 3 290 cm^{-1}] et de masse (pic moléculaire m/e = 150), ainsi que la comparaison des

spectres R. M. N. de ce dérivé et de son acétate correspondant (tableau II). Ce dérivé a déjà été synthétisé à partir de la chromanone-3 [8].



L'hydroboration d'autres hétérocycles oxygénés présentant des doubles liaisons à caractère oléfinique (chromones, flavones) se poursuit actuellement ainsi que l'étude de la stéréochimie des composés obtenus.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) L. Palfray et H. Sabetay, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 5, 1938, p. 1424.
(2) E. Spath et O. Pesta, *Chem. Ber.*, 66, 1933, p. 754.
(3) P. L. de Benneville et R. Connor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 3067.
(4) H. C. Brown et G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 247.
(5) G. R. Pettit et T. R. Kasturi, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 4557.
(6) G. R. Pettit, T. R. Kasturi, B. Green et J. C. Knight, *J. Org. Chem.*, 26, 1961 p. 4774.
(7) H. C. Brown et G. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2544.
(8) F. Baranton, G. Fontaine et P. Maitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4203.

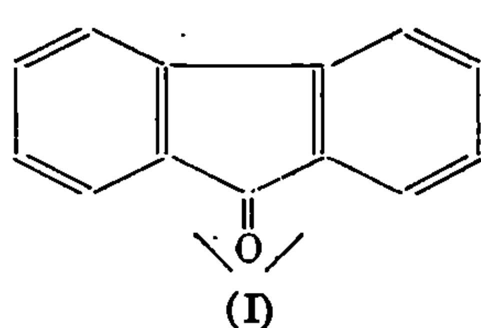
(Laboratoire de Chimie appliquée aux Corps organisés du Muséum national d'Histoire naturelle, associé au C. N. R. S., 63, rue de Buffon, 75-Paris 5e.)

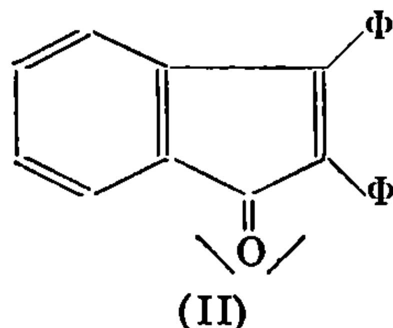
CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des organomagnésiens et des organocadmiens sur les cétones dérivés du fulvène.* Note (*) de Mme **Monique Gocmen** et M. **Hubert Coudane**, transmise par M. Henri Normant.

La fluorénone, la diphénylindénone et la tétraphénylcyclopentadiénone réagissent facilement sur les organocadmiens usuels. Dans les trois cas, on obtient l'alcool d'addition avec de bons rendements lorsque l'organométallique est utilisé en excès.

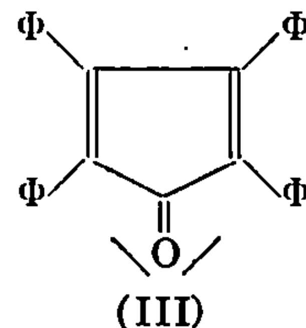
La réactivité de la tétraphénylcyclopentadiénone vis-à-vis des organométalliques est telle que même un cadmien R—Cd—R s'additionne avec des rendements importants.

Dans ce travail, nous étudions l'action sur les organocadmiens usuels des trois cétones suivantes : fluorénone (I), diphénylindénone (II), tétraphénylcyclopentadiénone (III).


(I)



(II)



(III)

En réagissant avec 2 équivalents alcoyle-R d'organocadmien usuel, une mole de produit carbonylé conduit de manière univoque à l'alcool d'addition, avec des rendements allant de 80 % (cétone I) à 100 % (cétone III).

Tableau I.

Réaction : RCdR + 2 MgX_2 + cétone.

Conditions : Cétone I : 2 h à 35°C dans l'éther;
Cétone II : 30 mn à 60-65°C dans éther : benzène (1 : 2);
Cétone III : éther-benzène (1 : 2). Hydrolyse immédiate.

Cadmien.	Rendement (%) en alcool d'addition. Cétone 1.	Cétone 2.	Cétone 3.
R = — C_2H_5	86	91	100
R = — $n\text{-}C_4H_9$	90	93	100
R = — C_6H_5	69	93	100

Il nous a paru intéressant de comparer ces résultats à ceux que donnent les cadmiens distillés purs, R—Cd—R, ainsi que les réactifs de Grignard classiques ou symétriques.

Nous avons effectué les condensations dans le benzène pur ou en solution éther-benzène à 10 % d'éther et dans les proportions de 1 mole de cétone par groupement alcoyle. Après addition rapide de la cétone en solution benzénique, on laisse réagir le mélange sous agitation à température ambiante. Puis on hydrolyse par H_2SO_4 à 10 %.

TABLEAU II.

$$\left[x = \frac{\text{moles d'organométallique}}{\text{mole de cétone}}\right].$$

Cétone.	Durée de la réaction.	C_2H_5MgBr (%), $x = 1$.	$C_2H_5MgC_2H_5$ (%), $x = 0,5$.	$C_2H_5.Cd.C_2H_5$, $2MgX_2$ (%). $x = 0,5$.	$C_2H_5.Cd.C_2H_5$, $2MgX_2$ (%). $x = 1$.	$C_2H_5.Cd.C_2H_5$ (%). $x = 0,5$.	$C_2H_5.Cd.C_2H_5$ (%). $x = 1$.
I......	30 mn	76	76	25	49	0	≈ 1
	20 h	81	73	48	83	0	≈ 1
II.....	30 mn	80	75	70	86	37	82
	20 h	75	70	70	92	41	87

L'analyse par R. M. N. du mélange réactionnel obtenu (cas où R = $-CH_3$ et $-C_2H_5$) montre que lorsqu'elle a lieu, la réaction est univoque avec formation exclusive de l'alcool d'addition. Nous avons donc déterminé les rendements en dosant la cétone restante par spectrophotométrie (fluorénone : $\lambda_{max} = 380$ nm; tétraphénylcyclopentadiénone $\lambda_{max} = 510$ nm).

Les résultats rassemblés dans le tableau II montrent :

1° une différence de réactivité nette entre (I) et (III). La cétone (III) réagit même avec les cadmiens purs et donne sensiblement les mêmes rendements que les magnésiens et les cadmiens usuels (avec ou sans excès d'organométallique);

2° du point de vue réactivité des organométalliques, on retrouve :

— la réactivité voisine du réactif de Grignard et du magnésien symétrique correspondant R—Mg—R,

— la différence de réactivité très nette et déjà établie avec les cétones simples entre cadmien usuel et cadmien symétrique pur.

En résumé, cette étude permet de souligner :

1° la grande réactivité du carbonyle des cétones dites fulvéniques vis-à-vis des organocadmiens;

2° l'analogie de réactivité entre le réactif de Grignard et le magnésien symétrique R—Mg—R;

3° l'addition importante de cadmien symétrique en présence d'un composé particulièrement réactif tel que la cétone (III) tandis qu'on sait que, si l'organocadmien usuel est déjà beaucoup moins actif que le Grignard correspondant, R—Cd—R perd pratiquement toute réactivité vis-à-vis des cétones simples.

Des études sont en cours afin de préciser le mécanisme de ces différentes réactions.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences, 91-Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réactivité de dérivés fonctionnels α-stanniques et d'énoxyétains vis-à-vis d'halogénures d'alkyle.* Note (*) de MM. **Yvon Odic** et **Michel Pereyre**, transmise par M. Henri Normant.

Les cétones α-stanniques et les énoxyétains isomères sont aisément clivés par les halogénures d'alkyle et conduisent à des cétones α-alkylées. Dans le cas des esters et des nitriles α-stanniques, les réactions d'alkylation analogues nécessitent l'adjonction de sels métalliques dont le rôle est envisagé.

Nous avons récemment montré que les cétones, esters et nitriles α-stanniques et les énoxyétains réagissent avec les organomagnésiens ou lithiens et conduisent, après action d'un halogénure organique, à des dérivés fonctionnels α-alkylés [1]. Nous avons entrepris une étude détaillée de l'action directe des halogénures d'alkyle sur les mêmes molécules, afin d'améliorer ces alkylations en nous attachant surtout à limiter les réactions secondaires.

Rappelons que nous avons établi [2] que les cétones, esters et nitriles α-stanniques peuvent réagir avec certains halogénures très réactifs (bromure d'allyle ou de benzyle) dans l'hexaméthylphosphorotriamide (HMPT); en l'absence de ce solvant, aucune réaction n'intervient pour les esters et nitriles α-stanniques.

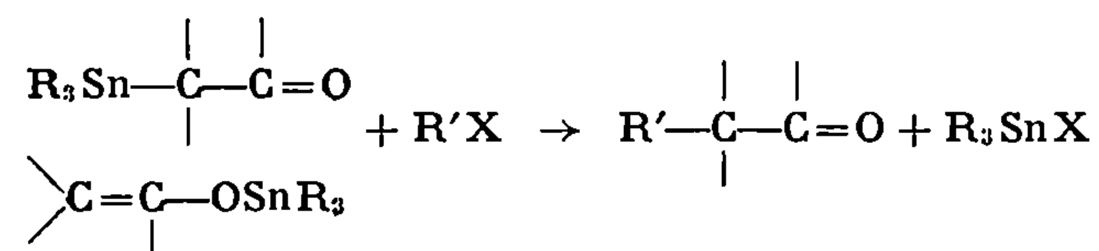
Les résultats que nous présentons aujourd'hui ont trait à des agents alkylants moins puissants. On peut distinguer deux cas :

1° Les cétones α-stanniques et les énoxyétains isomères dont l'alkylation a lieu directement;

2° Les esters et nitriles α-stanniques qui ne réagissent qu'en présence de catalyseurs dont nous discuterons le rôle.

Tous les réactifs organostanniques utilisés dans cette étude ont été décrits lors des travaux précédents [3].

1. Alkylation des cétones α-stanniques et des énoxyétains :



Les essais que nous avons réalisés sont rapportés dans le tableau I.

Dans certains cas, la réaction a été effectuée dans le diméthoxyéthane (DME), mais nous avons vérifié que ce solvant n'influe pas sur le

TABLEAU I.

Dérivé organostannique.	Réactif.	Conditions.	Produit alkylé.	Rdt %.
—$OSnBu_3$	ICH_3	80°-16 h	=O	90
	ICH_3—DME	»	»	91
$Cu_3SnCH_2COCH_3$	ICH_3	»	$C_2H_5COCH_3$	60
	ICH_3—DME	»	»	56
	ICH_3—DME—LiBr	»	»	35
	IC_3H_7—DME	»	$C_4H_9COCH_3$	5
	IC_3H_7	140°-16 h	»	43
	BrC_3H_7	»	»	Traces
$C_2H_5CH(SnBu_3)COCH_3$ + $C_2H_5CH=C(CH_3)OSnBu_3$	ICH_3	80°-16 h	$C_2H_5CH(CH_3)COCH_3$	84

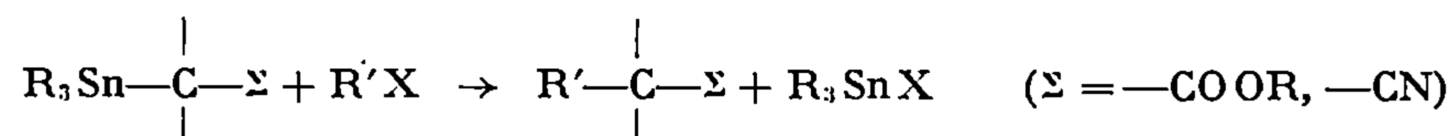
TABLEAU II.

Dérivé organostannique.	Réactif.	Conditions.	Produit alkylé.	Rdt %.
$(CH_3)_2CHCH(SnBu_3)COOCH_3$	ICH_3	80°-16 h	$(CH_3)_2CHCH(CH_3)COOCH_3$	0
	ICH_3—DME	»	»	Traces
	ICH_3—DME—LiBr	»	»	66
$(CH_3)_2CHCH(SnBu_3)COOC_2H_5$	ICH_3	»	$(CH_3)_2CHCH(CH_3)COOC_2H_5$	0
	ICH_3—DME—LiBr	»	»	52
$CH_3CH_2CH(SnBu_3)CN$	ICH_3	»	$CH_3CH_2CH(CH_3)CN$	0
	ICH_3—DME	»	»	0
	ICH_3—DME—LiBr	»	»	50
	ICH_3—DME—$MgBr_2$	»	»	72
$(CH_3)_2CHCH(SnBu_3)CN$	ICH_3—DME	»	$(CH_3)_2CHCH(CH_3)CN$	0
	ICH_3—DME—LiBr	»	»	78

taux d'alkylation. Les dérivés polyalkylés ne sont présents qu'à l'état de traces; on récupère cependant de faibles quantités de cétones non alkylées provenant d'une hydrolyse des produits de départ. Notons également que l'addition de sels tels que LiBr n'améliore pas les rendements, mais tend à favoriser, au contraire, la formation de produits polyalkylés.

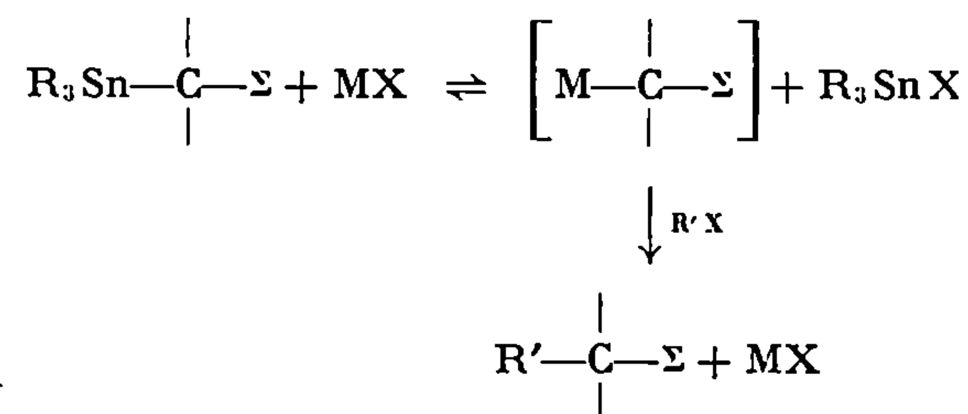
Certains de ces résultats, notamment ceux qui ont été obtenus à partir du cyclohexénoxytributylétain peuvent être rapprochés de ceux qui ont été publiés très récemment au sujet de l'alkylation d'énolates de lithium en présence de chlorure de tributylétain [4].

2. Alkylation des esters et nitriles α-stanniques :

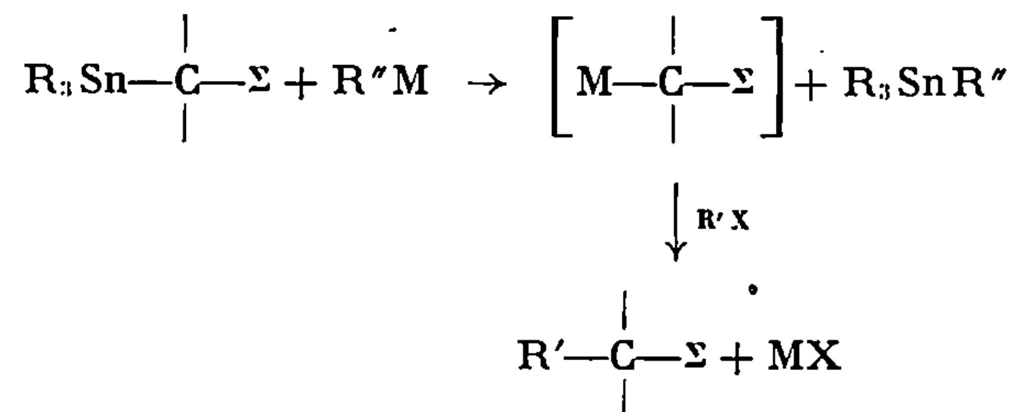


Dans tous les cas envisagés et aux conditions expérimentales décrites (tableau II), on ne note aucune réaction à partir des seuls réactifs organostanniques et de l'iodure de méthyle. La présence d'un solvant tel que le DME ne provoque aucune évolution. Cependant, nous avons remarqué qu'en présence de sels tels que LiBr ou $MgBr_2$ les réactions ont lieu avec des rendements satisfaisants. Le taux de polyalkylation est toujours faible mais ici encore, on récupère en général des nitriles et esters non alkylés provenant de l'hydrolyse des organostanniques n'ayant pas réagi.

La présence du sel métallique provoque très certainement l'apparition d'une espèce dont l'alkylation est plus facile que celle des dérivés stanniques initiaux :



Il faut noter que cet intermédiaire, pour lequel notre représentation ne préjuge pas de la structure exacte (liaison carbone-métal ou hétéro-atome-métal), est celui qui nous a déjà permis de réaliser des alkylations au moyen d'organomagnésiens ou lithiens [1] :



Nous avons vérifié que la réaction du bromure de lithium avec les dérivés fonctionnels α-stanniques conduit effectivement à des halogénures organostanniques.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) M. PEREYRE et Y. ODIC, *Tetrahedron Letters*, 7, 1969, p. 505.

(2) M. PEREYRE, G. COLIN et J. VALADE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1204.

(3) M. PEREYRE et J. VALADE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1928; M. PEREYRE, G. COLIN et J. VALADE, *Ibid.*, 1968, p. 3358; M. PEREYRE, B. BELLEGARDE, J. MENDELSOHN et J. VALADE, *J. Organometallic Chem.*, 11, 1968, p. 97.

(4) P. A. TARDELLA, *Tetrahedron Letters*, 14, 1969, p. 1117.

(*Laboratoire de Chimie organique*
et Laboratoire de Chimie
des Composés organiques du Silicium
et de l'Étain,
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chaleur spécifique du perfluorométhylcyclohexane de 77 à 273°K.* Note (*) de M. **Ary Dworkin**, présentée par M. Georges Champetier.

La capacité calorifique du perfluoromethylcyclohexane a été mesurée entre 77 et 273°K. Deux transitions en phase solide ont été détectées. L'examen des entropies de transition et de fusion laisse prévoir l'existence d'autres transitions à une température inférieure à 77°K.

Le spectre R. P. E. des radicaux produits par irradiation dans le perfluorométhylcyclohexane ($C_6F_{11}CF_3$) présente un certain nombre de particularités ([1]) dont l'origine peut être recherchée dans les mouvements des molécules du réseau cristallin, en particulier à l'occasion de changements de phase solide ([2]).

Les mesures de capacité calorifique permettent une détection aisée des températures de transition de phase. De plus, la mesure des variations d'entropie associées à ces transitions donne un certain nombre de renseignements sur la nature des transitions ([3]).

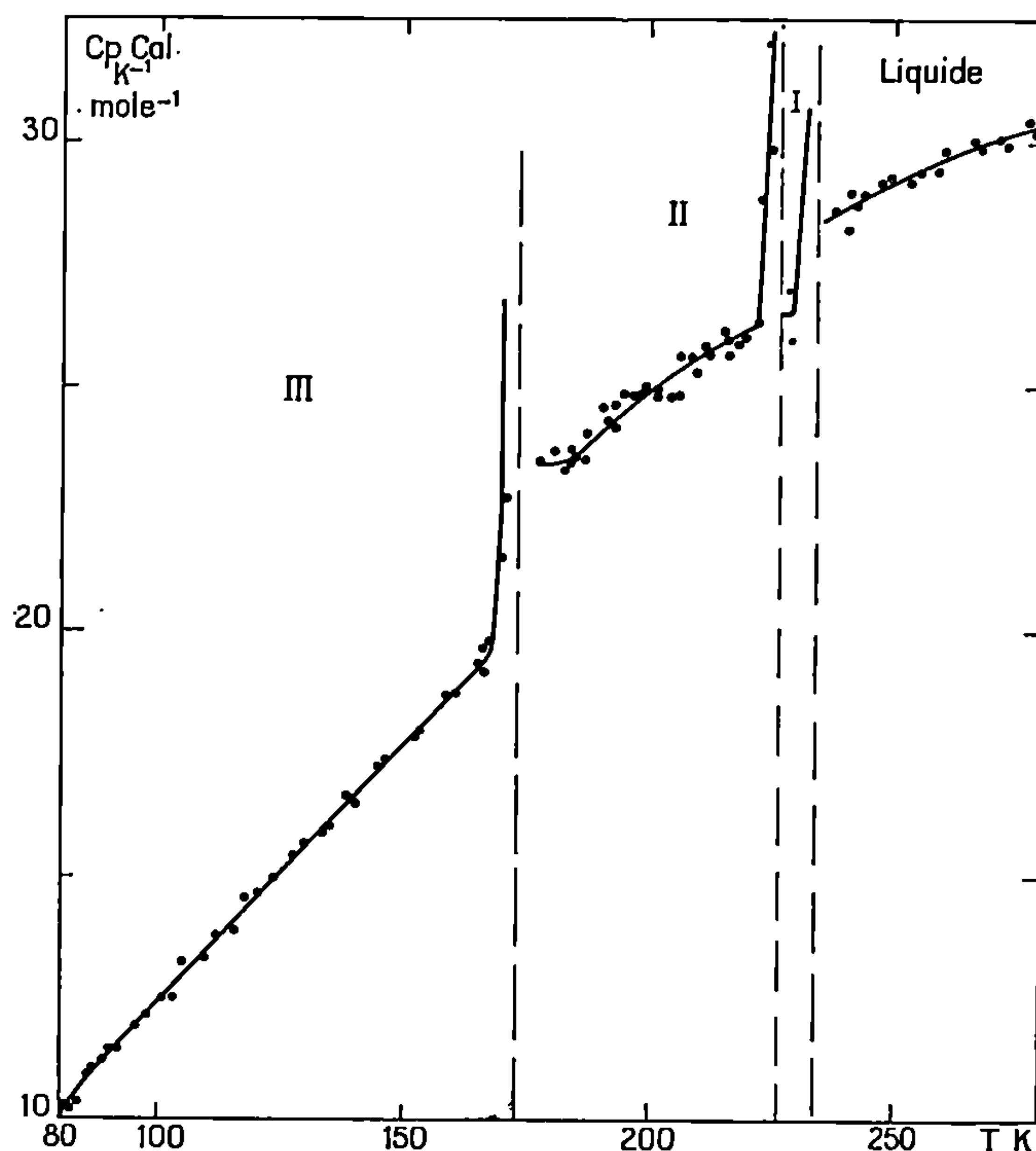
Le calorimètre quasi adiabatique qui a été employé a déjà été décrit ([4]). Il permet de déterminer des capacités calorifiques avec une précision de $\pm$ 2 % entre 273 et 77°K. Les mesures n'ayant pas été faites au-dessous de cette température, il n'est pas possible de calculer les fonctions thermodynamiques classiques.

Le point de fusion de $C_6F_{11}CF_3$ se situe à 233,96°K avec une enthalpie de fusion $\Delta H_{fus} = 138{,}0 \pm 2{,}8$ cal.mole^{-1}, soit une entropie de fusion $\Delta S_{fus} = 0{,}59$ u. é. Cette valeur très faible, indique que le cristal stable au-dessous du point de fusion est un cristal plastique ([5]).

La variation de la capacité calorifique du perfluorométhylcyclohexane en fonction de la température présente deux anomalies caractéristiques de changement de phase et centrées à 172,80 et à 226,59°K (*fig.*). Ces deux transitions sont du type 1 et du type 2 I respectivement, selon la classification de Mc Cullough ([6]). Les variations d'entropie qui y sont associées sont de 3,83 (transition III-II) et de 0,40 (transition II-I) unités d'entropie.

Lorsque l'échantillon est refroidi rapidement, une des phases stables vers les hautes températures (vraisemblablement la forme II) reste piégée à basse température, et se transforme spontanément en phase III, stable, à partir de 125°K. Cette transformation se traduit par un dégagement de chaleur.

La somme des entropies de transition et de fusion du $C_6F_{11}CF_3$ est particulièrement faible : $\sum \Delta S = 4,82$ u. é. Dans le cyclohexane (7)



$\sum \Delta S = 10,94$ u. é. et dans le méthylcyclohexane (8) $\sum \Delta S = 11,01$ u. é.

Or, Good et coll. (9) ont montré que pour les composés saturés cycliques à six chaînons (cyclohexane, thiacyclohexane, pipéridine, perfluoropipéridine), la quantité $\sum \Delta S$ était égale à $\sum \Delta S_{\text{cyclohexane}}$ plus une contribution de R ln 6 introduite par la présence d'un hétéro-atome et due aux six orientations discernables du composé hétérocyclique pour chaque orientation du cyclohexane. Ceci revient à dire qu'il y a une quantité $\sum \Delta S$ caractéristique du cycle à six chaînons. Il est donc très probable que le perfluorométhylcyclohexane présente encore une transition de phase

(ou plusieurs) à $T < 77^{\circ}K$, à laquelle serait associée une variation d'entropie de l'ordre de 6,2 u. é.

L'étude de cette question sera entreprise sous peu.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) C. CHACHATY, A. FORCHIONI et M. SHIOTANI, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1181.
(2) R. BENSASSON, M. DURUP, A. DWORKIN, M. MAGAT, R. MARX et H. SZWARC, *Disc. Faraday Soc.*, 36, 1963, p. 177.
(3) A. B. GUTHRIE et J. P. MAC CULLOUGH, *J. Phys. Chem. Solids*, 18, 1961, p. 53.
(4) A. DWORKIN, *Thèse*, Orsay, 1968.
(5) J. TIMMERMANS, *J. Phys. Chem. Solids*, 18, 1961, p. 1.
(6) J. P. MAC CULLOUGH, *Pure Applied Chemistry*, 2, 1961, p. 221.
(7) R. A. RUEHRWEIN et H. M. HUFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1620.
(8) D. R. DOUSLIN et H. M. HUFFMAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 68, 1946, p. 173.
(9) W. D. GOOD, S. S. TODD, J. F. MESSERLY, J. L. LACINA, J. P. DAWSON, D. W. SCOTT et J. P. MAC CULLOUGH, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1306.

(*Laboratoire de Physicochimie des Rayonnements, associé au C. N. R. S., Bâtiment* 350, *Faculté des Sciences,* 91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chaleurs isostériques d'adsorption de l'azote, de l'oxygène et de l'argon sur un tamis moléculaire.* Note (*) de Mme **Nicole Dupont-Pavlovsky** et M. **Jack Bastick**, présentée par M. Maurice Letort.

On calcule les chaleurs isostériques d'adsorption de l'azote, de l'oxygène et de l'argon sur une zéolithe synthétique à partir d'isothermes tracées à basse température pour des pressions d'équilibre comprises entre 10^{-4} mm de mercure et une atmosphère. On constate que lorsque le volume adsorbé croît, la valeur de la chaleur isostérique passe par un maximum, très aigu pour l'azote et qui s'atténue lorsque la température de l'adsorption augmente. Ce maximum correspondrait dans tous les cas au remplissage des cavités.

L'adsorption de gaz tels que l'azote, l'oxygène et l'argon sur les tamis moléculaires est généralement étudiée au voisinage de — 195°C dans un domaine de pressions qui s'étend de quelques millimètres de mercure jusqu'à la pression de vapeur saturante du gaz considéré. A partir des isothermes expérimentales, certains auteurs [(1), (2)] ont calculé la chaleur isostérique d'adsorption et obtenu des valeurs qui décroissent régulièrement lorsque la quantité adsorbée augmente et tendent vers la chaleur de liquéfaction du gaz.

Par contre on connaît mal le domaine de pressions d'équilibre compris entre 10^{-5} et 10^{-1} mm de mercure et qui correspond précisément au remplissage progressif des cavités. Aussi avons-nous tracé les isothermes et calculé la chaleur isostérique d'adsorption de l'azote, de l'oxygène et de l'argon pour des pressions d'équilibre comprises entre 10^{-4} mm de mercure et une atmosphère environ, afin de relier les résultats obtenus pour les basses pressions d'équilibre à ceux qui concernent le domaine déjà exploré.

Ces mesures sont effectuées sur la zéolithe synthétique « Linde » 5 A. Les échantillons se présentent sous la forme d'agglomérés granulés contenant environ 20 % d'un liant inerte. Ce dernier introduit une porosité secondaire correspondant aux interstices entre les cristaux et le liant. Cette porosité secondaire a été étudiée (3) et l'on peut considérer comme pratiquement négligeable son effet sur l'adsorption étant donné la faible fraction de surface interne qu'elle représente.

On utilise un appareil d'adsorption volumétrique classique. Les échantillons sont préalablement dégazés à 330°C pendant 12 h. On trace les isothermes d'adsorption respectivement à — 195 et — 183°C et l'on calcule l'effet thermique à l'aide de la relation classique de Clapeyron. Dans le cas de l'oxygène, une isotherme tracée à — 170°C permet également de calculer la chaleur d'adsorption à température plus élevée. Les valeurs ainsi obtenues sont portées en fonction du volume adsorbé sur les figures 1 et 2. L'examen

de ces résultats fait ressortir les particularités suivantes : d'une part, on observe la présence sur chaque courbe d'un maximum qui, dans le cas de l'oxygène, s'atténue lorsque la température de l'adsorption augmente; d'autre part l'azote présente un comportement singulier par rapport à ceux de l'oxygène et de l'argon qui sont voisins.

Les isothermes d'adsorption des trois gaz sont du type 1 de la classification de Brunauer et la valeur maximale de la chaleur isostérique est

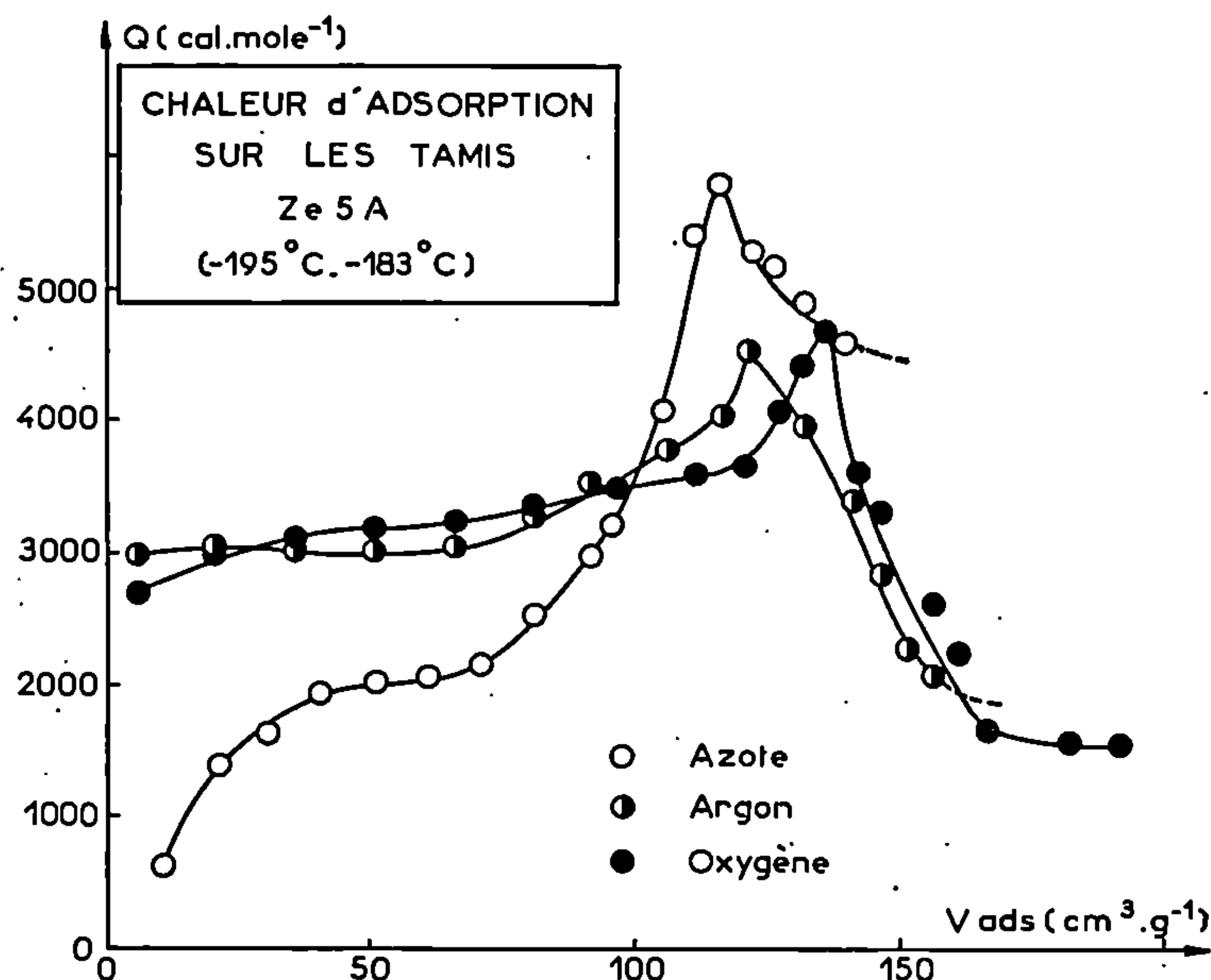


Fig. 1.

atteinte au moment du changement de pente de l'isotherme. Nous avons donc pensé que ce point singulier pouvait correspondre à la fin du remplissage des cavités de la zéolithe. Ainsi, les interactions entre molécules adsorbées augmentant en fonction de leur nombre, expliqueraient la partie croissante des courbes. Après saturation de ces cavités, l'adsorption dans la porosité secondaire des tamis serait de même nature qu'une condensation, ce dont rendrait compte la partie décroissante des courbes, qui correspond aux études déjà effectuées.

Nous avons essayé de vérifier cette hypothèse en calculant le nombre de molécules contenues dans chaque cavité au moment où la chaleur isostérique atteint sa valeur maximale. Le nombre de cavités par gramme de tamis est égal à

$$n_0 = \frac{N}{M} \frac{80}{100},$$

où N est le nombre d'Avogadro, M la masse moléculaire d'une maille

élémentaire du tamis qui contient une cavité susceptible d'accueillir les molécules adsorbées et 80/100 un facteur correctif tenant compte des 20 % de liant additionnel. On peut admettre [4] la composition suivante pour la maille élémentaire : $Ca_6(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}$, ce qui correspond à une masse moléculaire M = 1668. On en déduit que le nombre de molécules correspondant au maximum de la courbe est respectivement de 10,7, 12,5 et 11,1 pour l'azote, l'oxygène et l'argon.

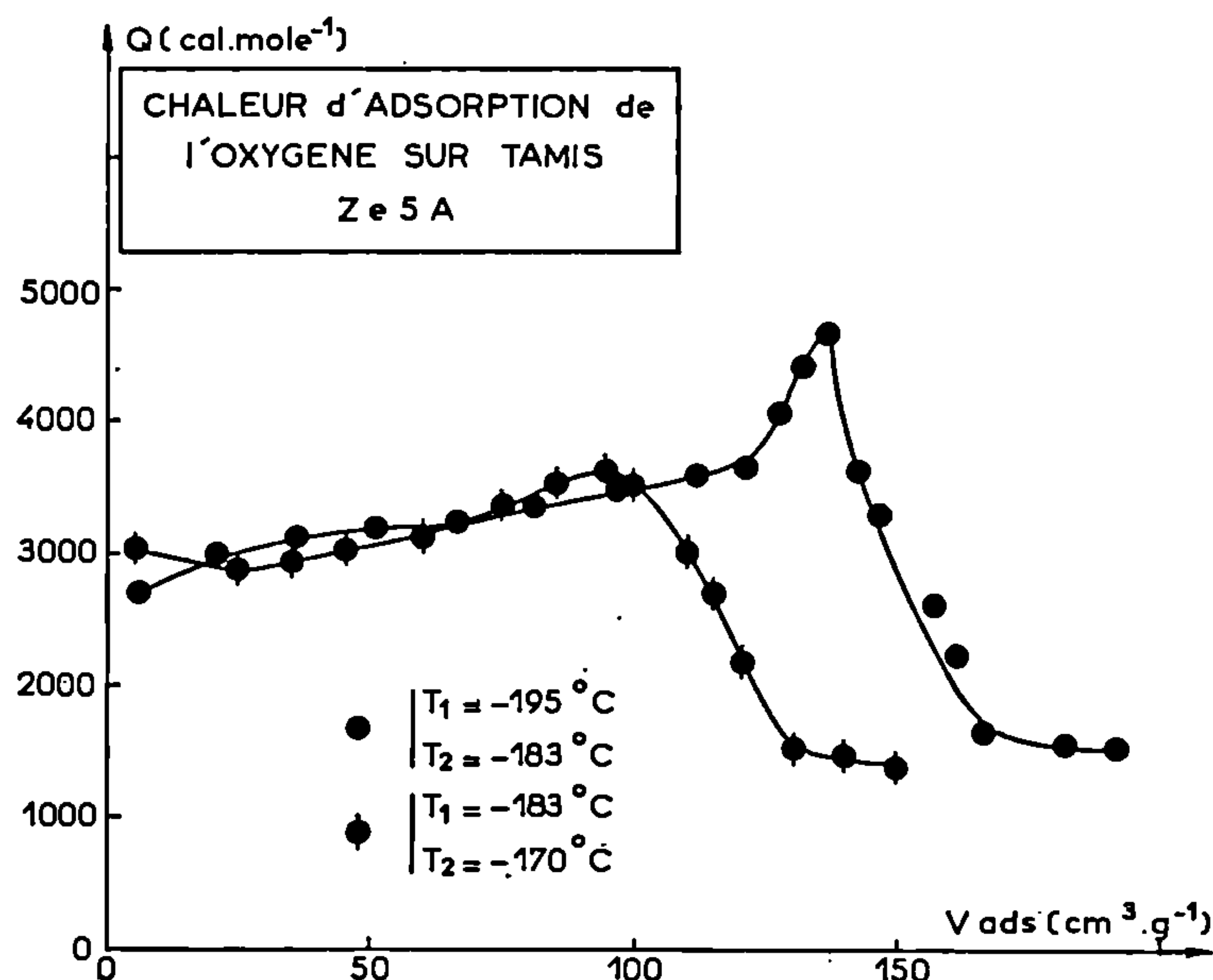


Fig. 2.

Par ailleurs, l'examen aux rayons X indique que les cavités sont assimilables à des sphères de 775 Å³ de volume. D'autre part, les diamètres des molécules adsorbées sont de 4,10 Å pour l'azote, 4,02 pour l'oxygène et 3,84 pour l'argon.

Des considérations géométriques simples permettent alors de prévoir qu'une cavité peut contenir environ 14 molécules de chacun des gaz utilisés.

Le nombre de molécules fixées dans chaque cavité au moment où la chaleur d'adsorption passe par son maximum est donc comparable — bien que légèrement inférieur — à celui que l'on calcule à partir des données des rayons X.

Quant au comportement singulier de l'azote, il se caractérise d'abord par des valeurs de la chaleur d'adsorption qui sont anormalement faibles dans le domaine des basses pressions et que l'on peut attribuer à une difficulté de diffusion de ce gaz à travers les ouvertures des cages; ensuite

par un maximum plus aigu, que l'on peut interpréter, au moins en partie, par le moment quadripolaire élevé de la molécule d'azote.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) L. A. GARDEN, G. L. KINGTON et W. LAING, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 558.
(2) R. M. BARRER et W. I. STUART, *Proc. Roy. Soc.*, A, 249, 1959, p. 464.
(3) M. M. DUBININ, E. G. ZHUKOVSKAJA et K. O. MURDMAA, *Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R., Otdel Khim. Nauk*, 1962, p. 960.
(4) D. W. BRECK, W. G. EVERSOLE, R. M. MILTON, T. B. REED et T. L. THOMAS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5963.

(*Laboratoire de Physicochimie industrielle,*
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, rue Grandville,
54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur le calcul théorique de l'anisotropie magnétique des molécules d'éthylène et de benzène.* Note (*) de MM. **Louis Caralp, Jean Hoarau** et **Michel Pesquer**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Pople [1] a récemment mis en évidence une contribution paramagnétique aux susceptibilités moléculaires qui, ajoutée à celle des « courants de cycles » (électrons π) et à celle des électrons σ, semble rendre compte de l'anisotropie des molécules aromatiques.

Dans le cas de la molécule de benzène, on trouve en effet, en plus de cette contribution : $\Delta\chi_{\text{Pople}} = -17{,}2.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S., une anisotropie des électrons π égale à $-34{,}13.10^{-6}$ [déterminée par la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées [2]] et une anisotropie des électrons σ de $-5{,}28.10^{-6}$ [d'après la systématique de liaison de Guy et Tillieu [3]]. Ces valeurs conduisent à une anisotropie théorique de $-56{,}61.10^{-6}$ que l'on peut comparer à la valeur expérimentale

$$\Delta\chi_{\text{exp}} = -59{,}7.10^{-6}\ \text{u. é. m. C. G. S.}\quad [4].$$

Il faut noter cependant que cette contribution paramagnétique aux susceptibilités principales est si importante qu'elle annule pratiquement ou même dépasse les contributions diamagnétiques calculées. Pople attribue cette difficulté à une mauvaise précision dans la détermination du terme de Langevin. Il nous a semblé intéressant de reprendre le calcul de cette contribution paramagnétique en supprimant certaines approximations.

Cet auteur développe la méthode des orbitales moléculaires (L. C. A. O.) en présence de champ magnétique comme l'avait proposé London [5] pour expliquer l'anisotropie magnétique des molécules aromatiques, mais en introduisant tous les électrons de valence σ et π.

Il montre qu'en plus des contributions de Langevin et de London (cette dernière pour les électrons π) il s'introduit un terme complémentaire dû à l'influence de l'opérateur linéaire en H de l'opérateur hamiltonien moléculaire en présence de champ. Il traite ce terme indépendamment des autres, ce qui le conduit à modifier le système d'équation classique de la méthode des orbitales moléculaires.

$$\sum_q c_q (\mathcal{H}^0_{pq} - \mathrm{ES}^0_{pq}) = 0$$

et l'équation séculaire qui en dérive $|\mathcal{H}^0_{pq} - \mathrm{ES}^0_{pq}| = 0$, en remplaçant les éléments $\mathcal{H}^0_{pq}$ non diagonaux (intégrales de résonance en l'absence de perturbation magnétique) par les quantités

$$\mathcal{H}^u_{pq} = \mathcal{H}^0_{pa} - \frac{e\mathrm{H}_u}{2\,mc}\int \varphi^*_p \mathrm{M}_u \varphi_q\, d\tau,$$

où M_u est l'opérateur correspondant à la composante du moment cinétique suivant la direction *ou* du champ magnétique appliqué H_u, le moment cinétique étant défini en prenant l'origine au centre de l'atome portant l'orbitale φ_q.

Les orbitales atomiques φ_p et φ_q étant des orbitales 1 *s* des atomes d'hydrogène ou des orbitales $2s$, $2p_x$, $2p_y$ ou $2p_z$ des atomes de carbones, on a toujours

$$M_u \varphi_q = a_q \varphi_r, \qquad \text{avec} \quad a_q = 0 \text{ ou } \pm i\hbar;$$

d'où

$$\int \varphi_p^* M_u \varphi_q \, d\tau = a_q S^0_{pr}.$$

Dans les calculs de Pople, de même que dans ceux que nous avons réalisés, toutes les intégrales de recouvrement S^0_{pq} et S^0_{pr} ont été négligées de même que toutes les intégrales de résonance $\mathcal{H}^0_{pq}$ entre deux orbitales n'appartenant pas à deux atomes voisins.

Pople calcule alors l'énergie en développant une méthode de perturbation jusqu'au second ordre. Une approximation supplémentaire consistant à remplacer les différences d'énergie du dénominateur par une différence d'énergie moyenne prise égale à 10 eV lui permet de mettre les résultats sous la forme de contributions atomiques faisant intervenir les indices de liaisons généralisés entre orbitales atomiques. Ceux-ci sont calculés à partir d'orbitales de liaison approchées, ce qui évite de choisir la valeur des éléments $\mathcal{H}^0_{pp}$ et $\mathcal{H}^0_{pq}$.

Nous avons préféré ne pas introduire ces approximations et déterminer directement l'énergie perturbée en calculant la variation des racines de l'équation séculaire de manière analogue à celle utilisée par London [([5]), ([8])], ou encore en déterminant les racines de l'équation séculaire avec précision, après avoir donné à H_u une valeur numérique convenable.

En réalité nous n'avons pas utilisé les orbitales 2 *s* et 2 *p*, mais les orbitales atomiques hybrides sp^2 des atomes de carbone. Le choix des intégrales de résonance des liaisons σ a été suggéré par les travaux d'Hoffmann [([6]), ([7])] :

$$\beta(C, sp^2; C, sp^2) = \beta(C, sp^2; H, 1s) = \beta_\sigma = -15{,}7 \text{ eV},$$

tandis que pour les liaisons π, nous avons pris

$$\beta(C, 2p_z; C, 2p_z) = \beta_\pi = -2{,}25 \text{ eV},$$

valeur qui conduit au même résultat pour l'anisotropie de London du benzène que l'utilisation de la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées ([2]). Les intégrales de Coulomb $\alpha(H, 1s)$, $\alpha(C, sp^2)$, $\alpha(C, 2p_z)$ sont supposées égales de telle sorte qu'elles n'interviennent pas dans les résultats.

Le tableau suivant rassemble les valeurs numériques obtenues (en unité u. é. m. C. G. S.) au facteur 10^6 près, pour les contributions paramagnétiques de Pople aux trois susceptibilités principales molaires K_1, K_2, K_3, aux susceptibilités moyennes $\bar{\chi} = (1/3)(K_1 + K_2 + K_3)$ et à l'anisotropie $\Delta\chi = K_3 - (1/2)(K_1 + K_2)$ des molécules d'éthylène et de benzène. Ces valeurs sont comparées à celles de la référence ([1]).

La susceptibilité K_3 est prise perpendiculairement au plan moléculaire. Dans le cas de l'éthylène, la susceptibilité K_1 est suivant l'axe de la double liaison.

	Molécules.		K_3.	K_2.	K_1.	$\bar{\chi}$.	$\Delta\chi$.
Réf. ([1]).	Benzène...		39,0	56,1	56,1	50,4	—17,2
	Éthylène...		12,9	21,5	12,9	15,8	— 4,3
Ce travail.	Benzène...		12,6	17,8	17,8	16,1	— 5,2
	Éthylène...		4,1	2,3	7,0	4,5	— 0,6
			4,1	$2,7/(1+\eta)$	$8,1/(1+\eta)$	-	-

On constate que nos résultats sont environ trois fois plus petits que ceux obtenus initialement par Pople.

L'un des facteurs importants est le rapport $\eta = \beta_\pi/\beta_\sigma$. Dans la dernière ligne du tableau nous donnons les résultats concernant la molécule d'éthylène en fonction de ce paramètre, en conservant pour β_σ la valeur $-15,7$ eV. On peut observer qu'une variation raisonnable de ce paramètre ne modifie pas sensiblement les valeurs obtenues.

Bien qu'il soit difficile d'évaluer la précision d'un tel calcul sans une étude plus approfondie, on constate que les valeurs obtenues conduisent à des susceptibilités principales calculées plus raisonnables mais, corrélativement, que l'accord avec l'anisotropie magnétique expérimentale du benzène est moins satisfaisant.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, 37, 1962, p. 53 et 60; 38, 1963, p. 1276 et 2559; 42, 1964, p. 1560.

(2) L. Caralp et J. Hoarau, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1565; 66, 1969, p. 642.

(3) J. Guy et J. Tillieu, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 801; *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 381.

(4) J. Hoarau, J. Joussot-Dubien, B. Lemanceau, N. Lumbroso et A. Pacault, *Cahiers de Physique*, 74, 1956, p. 34.

(5) F. London, *J. Phys. Rad.*, 8, 1937, p. 397; *Comptes rendus*, 205, 1937, p. 28.

(6) R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 1397.

(7) M. Pesquer, *Thèse de 3e cycle*, Bordeaux, 1968.

(8) A. et B. Pullman, *Les théories électroniques en Chimie organique*, Masson, Paris, 1952.

(Département de Chimie physique
de la Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)

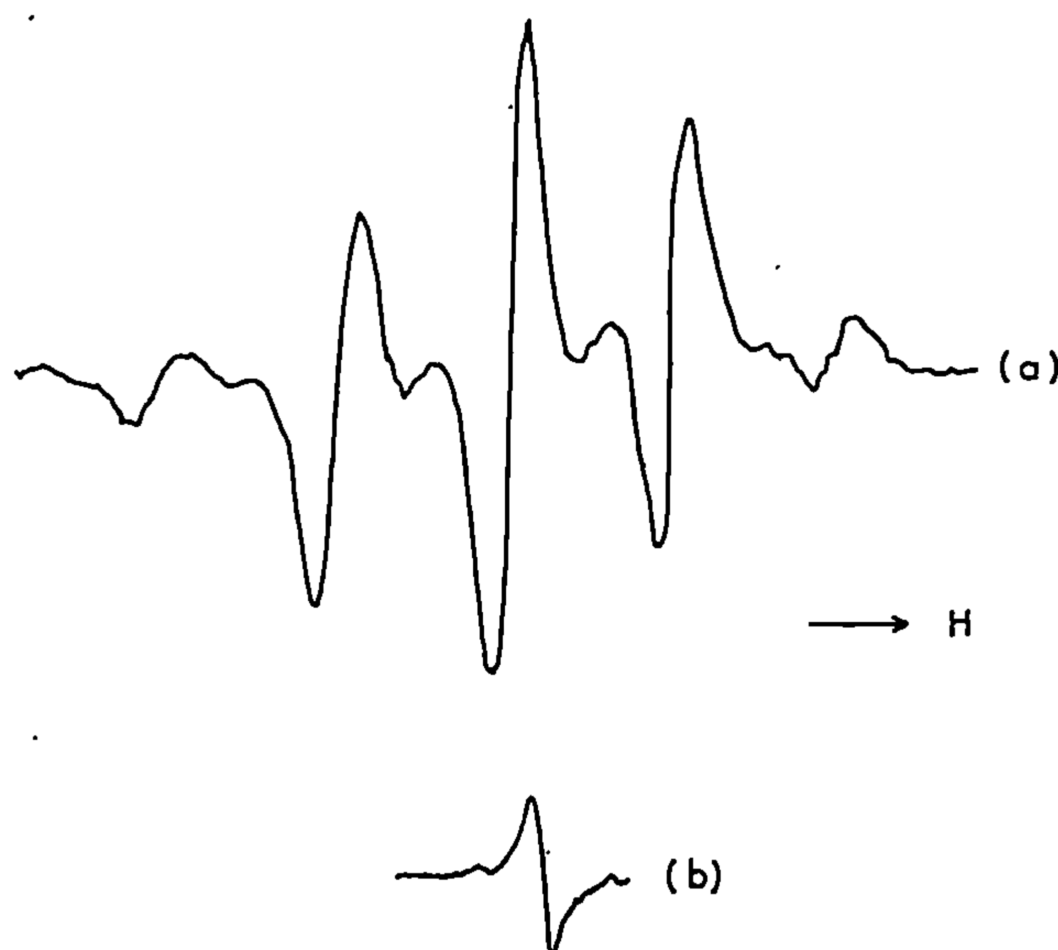
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mécanisme radicalaire dans des polymérisations amorcées par le chlorure de tertiobutyle magnésium.* Note (*) de MM. **Alain Guyot, Jacques Mordini** et **Roger Spitz**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'étude des spectres de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) des gels obtenus par polymérisation du diméthacrylate d'éthylène glycol (DMEG) en présence de divers amorceurs de polymérisation anionique permet de mettre en évidence la participation d'un mécanisme radicalaire dans le cas du chlorure de tertiobutyle magnésium (tBuMg Cl).

Les études, menées dans ce laboratoire ([1]), sur la polymérisation du chlorure de vinyle en milieu tétrahydrofuranne (THF) amorcée par les composés organomagnésiens, ont montré que, parmi les amorceurs essayés, seul le chlorure de tertiobutyle magnésium (tBuMgCl) conduit à des polymères de poids moléculaire relativement élevé. Bien que la structure du polymère, la cinétique de polymérisation et la production de $MgCl_2$ puissent être expliqués selon un mécanisme anionique, qui, par ailleurs semble être la règle pour les polymérisations amorcées par les composés organomagnésiens ([2]), le fait que seul le tBuMgCl soit efficace et donne des polymères dont les masses moléculaires sont voisines de celles que l'on obtient par polymérisation radicalaire dans les mêmes conditions ([3]), et également le fait que la polymérisation présente un régime stationnaire ([4]) ainsi que la difficulté d'expliquer correctement le mécanisme de la réaction d'arrêt ([1]) inclinent à envisager la participation d'un mécanisme radicalaire dans le cas précis du tBuMgCl.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons choisi d'utiliser la technique de gélification des radicaux, mise en œuvre par Furukawa et coll. ([5]). Elle consiste à provoquer la polymérisation d'un monomère possédant deux fonctions acryliques indépendantes, le diméthacrylate d'éthylène glycol (DMEG). Cette polymérisation conduit à un gel de très haute viscosité interne où les mouvements des macromolécules ou des fragments de macromolécules sont trop lents pour permettre leur réaction mutuelle. Si le système amorceur provoque alors la formation de radicaux libres et si donc la polymérisation relève, pour une part au moins, d'un mécanisme radicalaire, des radicaux du type polyméthacrylate de méthyle se forment et s'accumulent au point que leur détection par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) devient possible. Les polymérisations sont effectuées sous boîte à gants en atmosphère d'argon sec. Une petite quantité d'une solution diluée d'organomagnésien dans le THF ou d'organolithien dans l'hexane, est ajoutée dans un tube en quartz pour R. P. E. contenant un peu de DMEG. Dans tous les cas, la polymérisation, assez rapide et exothermique, conduit, en quelques minutes

voire quelques secondes, à la formation d'un gel quasi solide. Le tube est alors fermé par un bouchon en matière plastique et introduit dans la cavité d'un appareil de R. P. E. « Bruker B-ER 400 » fonctionnant en bande X à température ambiante. La figure illustre le signal obtenu dans le cas où l'amorceur est le tBuMgCl. Ce signal, très intense, présente une structure hyperfine et est identique à celui des radicaux du type polyméthacrylate de méthyle décrit dans la littérature ([6]). Il a été vérifié d'ailleurs que ce



Spectre R. P. E. du système tBuMgCl-DMEG au bout de 24 h (courbe *a*) et du diphénylpicrylhydrazyle (courbe *b*).

même signal est obtenu lorsqu'on provoque la polymérisation du DMEG en utilisant l'azobisisobutyronitrile comme amorceur. L'intensité du signal augmente avec le temps jusqu'à passer par un maximum au bout de 30 h environ et s'annuler finalement du fait probablement du gonflement du gel par le THF permettant une mobilité interne suffisante pour que les radicaux libres finissent par se détruire mutuellement. Ce signal n'a pas été observé lorsque l'amorceur est le chlorure de sec. butyle magnésium ou encore le *n*-butyllithium ou le tert. butyllithium, bien que, dans ces divers cas, la polymérisation reste aussi rapide. On observe cependant un très faible signal (plus intense dans le cas de tBuLi) qui se présente comme un singlet situé à $g = 2{,}0025$ et de largeur égale à environ 12 Gs. Des expériences complémentaires semblent indiquer que ce faible signal pourrait être dû aux produits de la réaction de l'oxygène ayant diffusé dans le tube avec les organométalliques.

Les résultats indiqués ici montrent que le tBuMgCl peut, en plus de sa capacité d'amorceur anionique, jouer le rôle de générateur de radicaux

libres actifs vis-à-vis de la polymérisation des monomères vinyliques. L'intervention de mécanismes radicalaires dans les réactions intéressant les composés de Grignard est d'ailleurs considérée de plus en plus comme probable [(7), (8)] et à cet égard le chlorure de tertiobutyle magnésium est l'un des composés les plus réactifs (9).

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) LE DOAN TRUNG, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 262.
(2) S. INOUE, T. TSURUTA et J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.*, 32, 1959, p. 97.
(3) A. CROSATO-ARNALDI, G. TALAMINI et G. VIDOTTO, *Makromol. Chem.*, 111, 1968, p. 123.
(4) A. GUYOT, LE DOAN TRUNG et R. RIBOULET, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1139.
(5) S. INOUE, T. TSURUTA et J. FURUKAWA, *Makromol. Chem.*, 49, 1961, p. 13.
(6) N. M. ATHERTON, H. MELVILLE et D. H. WHIFFEN, *J. Polym. Sci.*, 34, 1959, p. 199.
(7) K. MARUYAMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 37, 1964, p. 897 et 1013.
(8) D. SEYFERTH et B. PROKAI, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 1702.
(9) R. C. GOUGH et J. A. DIXON, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2148.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse,*
C. N. R. S.,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

RADIOCRISTALLOGRAPHIE. — *Synthèse et analyse structurale du sesquioxyde de plomb*, Pb_2O_3. Note (*) de MM. **Jean Bouvaist** et **Dominique Weigel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Nous avons préparé par synthèse hydrothermale, des cristaux de sesquioxyde de plomb, Pb_2O_3, et effectué leur analyse structurale, par diffractométrie de poudres, rayons X et neutrons. Cette analyse montre qu'il faut choisir une maille double de celle qui avait été proposée par les auteurs précédents.

Nous avons préparé le sesquioxyde de plomb, Pb_2O_3, d'après la méthode de Clark, Schieltz et Quirke ([1]) en chauffant, dans un autoclave « Prolabo » de 500 ml en acier inoxydable, équipé d'un manomètre et d'un régulateur de température, un mélange formé de 30 g de bioxyde de plomb β-PbO_2 ([2]) (« R. P. Prolabo »), de 10 g de soude NaOH ([3]) (« R. P. Merck ») et de 40 g d'eau distillée. Nous avons précisé les conditions optimales de la réaction (270°C $\pm$ 10°C et 30 $\pm$ 5 bars ([4])] et avons mis en évidence l'effet des parois métalliques lors de cette synthèse hydrothermale : le rendement habituellement faible de la réaction ($\simeq$ 2 %) augmente jusqu'à 30 % si l'on ajoute des barreaux de fer. Nous avons avancé diverses hypothèses sur le mécanisme exact de cette synthèse hydrothermale ([5]) inexpliqué par Clark et coll. ([1]), et avons montré qu'on pouvait remplacer les 10 g de soude et les 30 g de bioxyde de plomb β par 40 g de plombate de sodium, Na_2PbO_3, préalablement préparé par fusion du bioxyde de plomb β avec excès de soude. Le dosage des ions Pb^{4+} ([6]) donne 44,6 $\pm$ 0,5 % (Pb^{4+} calculé pour Pb_2O_3 : 44,81 %) alors que le dosage de l'oxygène actif mesuré par la pyrolyse à 620°C de Pb_2O_3 en β-PbO jaune, stœchiométrique, donne 3,55 $\pm$ 0,1 % (oxygène actif calculé pour Pb_2O_3 : 3,46 %).

Nous avons déterminé le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (*fig.* 1 *a*) et le diagramme de diffraction des neutrons sur poudre (*fig.* 1 *b*) enregistré au C. E. A. Saclay. Si le premier diagramme est indexable (à l'exclusion de la raie très faible marquée d'une flèche sur la figure 1 *a*) à l'aide de la maille choisie par Gross ([7]), Byström ([8]), White et Roy ([9]), les cinq raies marquées d'une flèche sur la figure 1 *b* ne peuvent

Pb_2O_3 : *Distances réticulaires observées et calculées* (λ = 1,5418 Å).

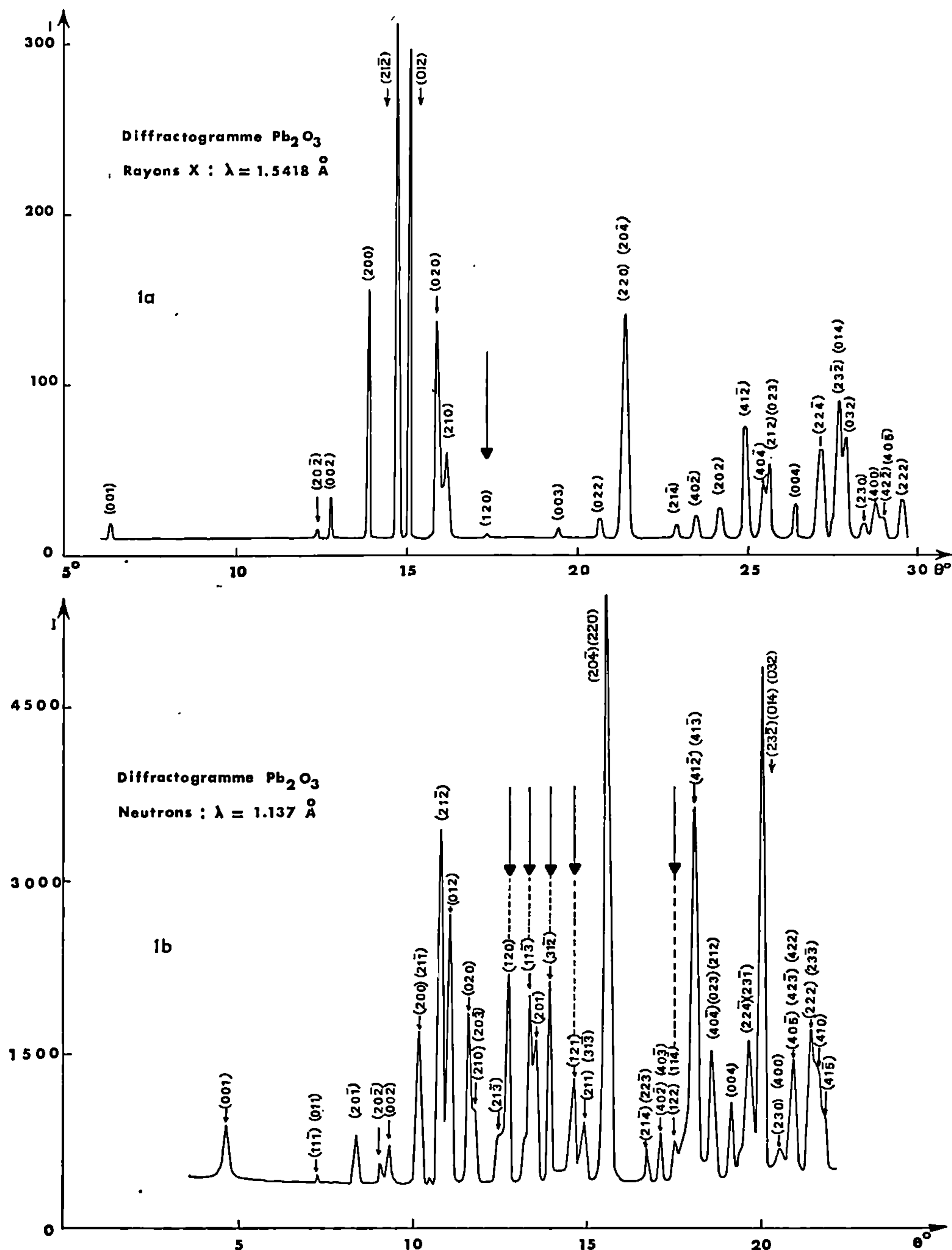
Nos résultats.				White et Roy.	
h k l (*).	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs}.	d_{calc}.	*h' k' l'* (**).	$\frac{I}{I_0}$.
0 0 1	3	6,976	6,952	1 0 0	30
2 0 $\bar{2}$	< 0,5	3,575	3,590	1 0 1	
0 0 2	8	3,486	3,476	2 0 0	100
2 0 0	50	3,217	3,209	$\bar{1}$ 0 1	50
2 1 $\bar{2}$	100	3,030	3,026	1 1 1	70

Nos résultats.				White et Roy.	
h l k (*).	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs}.	d_{calc}.	*h' k' l'* (**).	$\frac{I}{I_0}$.
0 1 2	90	2,957	2,957	2 1 0	90
0 2 0	40	2,815	2,813	0 2 0	40
2 1 0	15	2,787	2,787	$\bar{1}$ 1 1	20
1 2 0	< 0,5	2,574	2,575		
0 0 3	2	2,317	2,317	3 0 0	80
0 2 2	4	2,188	2,186	2 2 0	20
2 2 0	50	2,116	2,115	$\bar{1}$ 2 1	60
2 0 $\bar{4}$			2,115	3 0 1	
2 1 $\bar{4}$	3	1,981	1,9795	3 1 1	10
4 0 $\bar{2}$	5	1,937	1,9364	0 0 2	10
2 0 2	7	1,881	1,8824	$\bar{3}$ 0 1	20
4 1 $\bar{2}$	20	1,832	1,8309	0 1 2	30
4 0 $\bar{4}$	10	1,797	1,7949	2 0 2	20
0 2 3	10	1,784	1,7884	3 2 0	30
2 1 2			1,7850	$\bar{3}$ 1 1	
0 0 4	6	1,737	1,7379	4 0 0	50
2 2 $\bar{4}$	15	1,690	1,6902	3 2 1	30
2 3 $\bar{2}$	20	1,660	1,6619	1 3 1	40
0 1 4			1,6605	4 1 0	
0 3 2	14	1,6510	1,6501	2 3 0	30
2 3 0	1	1,6195	1,6188	$\bar{1}$ 3 1	
4 0 0	5	1,6035	1,6043	$\bar{2}$ 0 2	10
4 2 $\bar{2}$	3	1,5929	1,5949	0 2 2	
4 0 $\bar{5}$			1,5926	3 0 2	
2 2 2	6	1,5648	1,5643	$\bar{3}$ 2 1	20
4 1 0	6	1,5430	1,5427	$\bar{2}$ 1 2	10
4 2 $\bar{4}$	9	1,5141	1,5130	2 2 2	15
0 2 4	6	1,4787	1,4784	4 2 0	30
2 2 $\bar{5}$	0,5	1,4360	1,4357	4 2 1	1
0 4 0	4	1,4065	1,4062	0 4 0	5
4 2 0	4	1,3938	1,3935	$\bar{2}$ 2 2	10
2 0 $\bar{6}$	0,5	1,3673	1,3670	5 0 1	4
0 1 5	15	1,3480	1,3497	5 1 0	10
4 1 $\bar{6}$			1,3469	4 1 2	
4 3 $\bar{2}$			1,3469	0 3 2	
2 1 $\bar{6}$	10	1,3285	1,3283	5 1 1	10
2 3 2			1,3283	$\bar{3}$ 3 1	
6 0 $\bar{4}$	3	1,3037	1,3036	1 0 3	3
0 4 2			1,3035	2 4 0	
2 4 0	7	1,2880	1,2878	1 4 $\bar{1}$	5
0 3 4	5	1,2745	1,2744	4 3 0	5

(*) Indices relatifs à la maille que nous avons déterminée.

(**) Indices relatifs à la maille adoptée par Gross, Byström, White et Roy.

$$\begin{Vmatrix} h \\ k \\ l \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 002 \\ 010 \\ \bar{1}0\bar{1} \end{Vmatrix} \times \begin{Vmatrix} h' \\ k' \\ l' \end{Vmatrix}.$$



absolument pas être expliquées avec cette maille. On doit choisir une maille double dont les paramètres, affinés à l'aide de la méthode des moindres carrés, d'après les données de diffraction X sont les suivants :

$$a = 7,814\text{ Å} \pm 0,003\text{ Å}; \quad b = 5,627\text{ Å} \pm 0,003\text{ Å}; \quad c = 8,465\text{ Å} \pm 0,003\text{ Å};$$

$$\beta = 124^\circ 48'; \quad Z = 4; \quad V = 305,54\text{ Å}^3;$$

$$d_{\text{mes}} = 9,95 \pm 0,03\text{ g/cm}^3; \quad d_{\text{calc}} = 10,03\text{ g/cm}^3.$$

Les valeurs anormalement intenses des raies ($h'0l'$) publiées par White et Roy sont dues à des précautions insuffisantes en ce qui concerne le broyage de la poudre. Nous avons observé, tant sur le sesquioxyde préparé par nous que sur celui que White et Roy nous ont envoyé, un effet d'orientation préférentiel des cristallites parallèlement au plan (001). La détermination complète de la structure vient confirmer ces résultats; le groupe ponctuel est $2/m$ et le groupe spatial $P\,2_1/a$. Ce travail sera décrit prochainement ainsi que l'étude de la dilatation thermique du monocristal et la généralisation de la troisième loi de Pauling à la prévision des déformations (dues à l'expansion thermique) des cristaux ioniques à basse symétrie [(5), (10)].

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) G. L. Clark, N. C. Schieltz et T. T. Quirke, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2305.

(2) L'analyse de ce corps donne $PbO_{1,990\pm0,005}$, 0,1 ($\pm$0,05) H_2O.

(3) Ce qui correspond à un rapport de deux moles de PbO_2 pour une mole de NaOH.

(4) Clark et coll. indiquaient 265 $\pm$ 10°C sans préciser la pression.

(5) J. Bouvaist, *Thèse de Doctorat*, Rennes, 1969.

(6) D. Fouque, *Thèse*, Lyon, 1967.

(7) S. T. Gross, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1941, p. 1168.

(8) A. Byström, *Arkiv. Kem. Geol.*, 16 B, n° 14, 1944.

(9) White et Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, 1964, p. 242.

(10) J. Bouvaist et D. Weigel, *Acta Cryst.*, section B (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie générale B,*
Faculté des Sciences,
1, *quai Dujardin*, 35-*Rennes*, *Ille-et-Vilaine*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le système graphite-rubidium-césium.* Note (*) de MM. **Denis Billaud** et **Albert Hérold**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des équilibres entre des alliages rubidium-césium de diverses compositions et les ternaires $Cs_xRb_{1-x}C_8$ a montré que le mélange d'alcalins inséré dans le graphite est beaucoup plus riche en césium que l'alliage liquide. Dans les conditions expérimentales choisies (température de l'alliage 211°C, température du graphite 229°C) le coefficient d'enrichissement, voisin de 137,5 est sensiblement double de celui que l'on peut calculer, dans l'hypothèse de solutions idéales, à partir des pressions de dissociation des phases CsC_8 et RbC_8, et des pressions de vapeur saturante des métaux alcalins.

Nos premières mesures ([1]) par la méthode du « tube à deux boules » ont fait apparaître, entre les composés d'insertion du graphite avec les métaux alcalins lourds, des différences de stabilité suffisantes pour espérer fonder sur elles une méthode de séparation.

Nous nous sommes proposés de vérifier directement cette possibilité de séparation. A cet effet, des alliages rubidium-césium de diverses compositions sont mis en équilibre avec du graphite par l'intermédiaire de la vapeur. On opère dans un tube à deux boules en pyrex dont l'extrémité froide, contenant l'alliage liquide est maintenue à 211°C et l'extrémité chaude, contenant le graphite, à 229° : dans ces conditions, l'attaque du verre pyrex est négligeable.

Après établissement de l'équilibre, le tube est refroidi rapidement, scellé en son milieu, et les contenus des boules sont analysés : les métaux alcalins sont dosés sous forme de chlorures, par spectrophotométrie d'absorption atomique.

Les dosages indiquent, pour les produits d'insertion, la formule générale attendue $Cs_xRb_{1-x}C_8$. D'autre part, les courbes des figures 1 et 2 représentent la variation de la fraction molaire x_{Rb} du rubidium dans l'alliage inséré en fonction de la fraction molaire X_{Rb} du rubidium dans l'alliage libre.

On a porté sur les axes les inverses de ces fractions, de telle sorte que les points expérimentaux encadrent la droite d'équation $1/x_{Rb} = (K/X_{Rb}) - K + 1$, dont la pente donne le coefficient d'enrichissement K, tel que $x_{Cs}/X_{Cs} = K(x_{Rb}/X_{Rb})$.

Dans les conditions expérimentales choisies, K est compris entre 135 et 140, et nous lui attribuons la valeur moyenne 137,5. Il est intéressant de comparer cette valeur avec celle que l'on peut calculer à partir des pressions de vapeur saturante P^0_{Rb} et P^0_{Cs} des métaux purs et des pressions de dissociation p^0_{Rb} et p^0_{Cs} des phases RbC_8 et CsC_8, en supposant que l'alliage liquide et le ternaire $Cs_xRb_{1-x}C_8$ sont des solutions idéales.

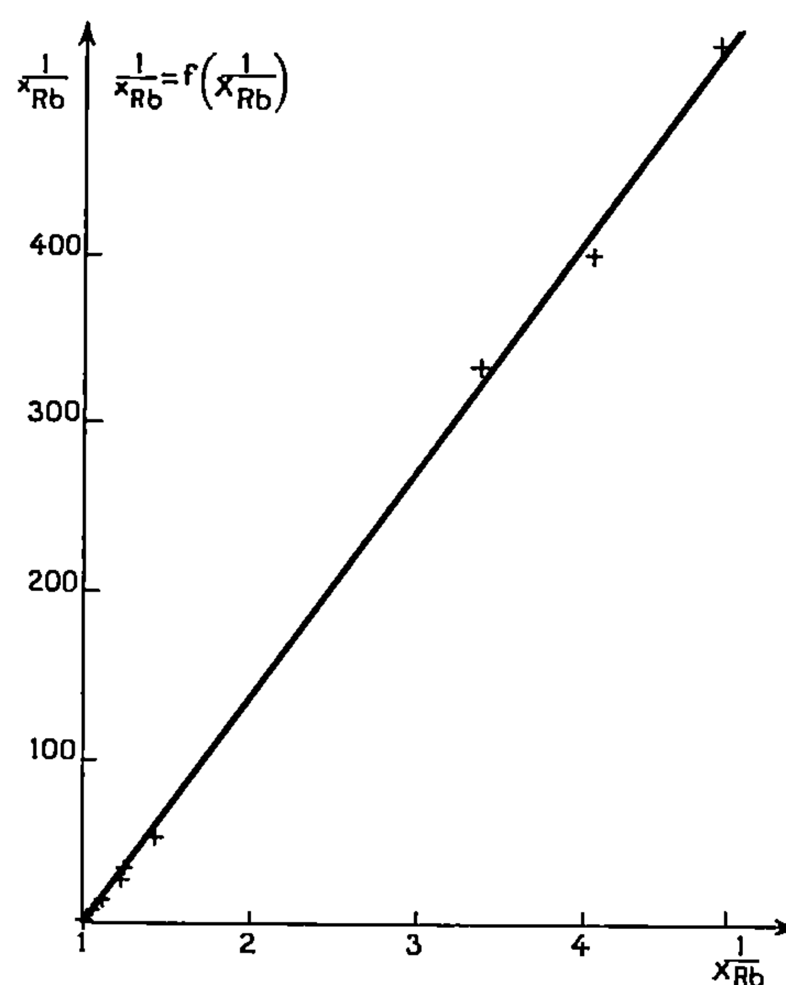


Fig. 1.

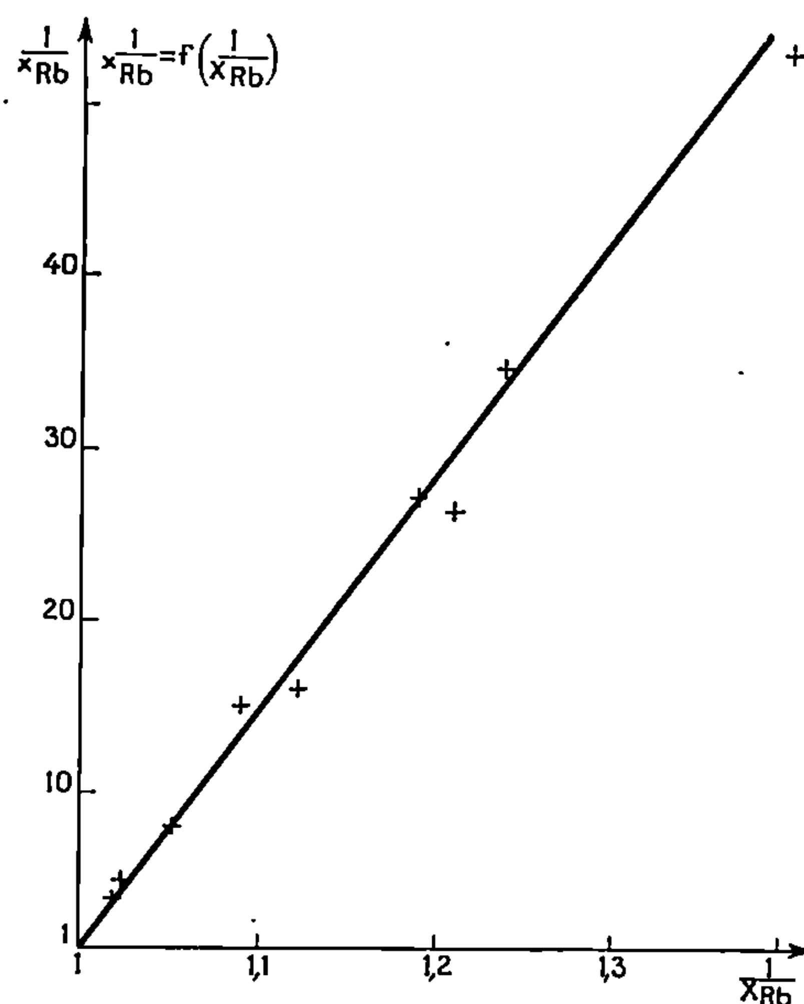


Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Relation entre les fractions molaires X_{Rb} et x_{Rb} du rubidium dans l'alliage Rb-Cs et dans la phase $Rb_xCs_{1-x}C_8$ en équilibre avec lui.

Le calcul effectué à partir des équations de pressions de vapeur de Bonilla, Sahwney et Makansi ([2]) pour les métaux alcalins et les déterminations de Hérold et Martinet ([3]), par la méthode du tube à deux boules, pour les composés d'insertion donne

$$K\,\text{idéal} = \frac{P^0_{Cs}}{P^0_{Rb}}\,\frac{p^0_{Rb}}{p^0_{Cs}} = 67,1.$$

Les valeurs de p^0_{Cs} et p^0_{Rb} déterminées par Aronson et Salzano ([4]) à l'aide d'une méthode d'effusion donnent K = 52,3 environ, valeur moins sûre du fait de la disparité des méthodes de mesure des pressions de vapeur saturante et des pressions de dissociation.

Il existe donc un écart notable à l'idéalité, dans un sens favorable à la séparation du rubidium et du césium.

Le temps considérable nécessaire à l'établissement des équilibres limite toutefois l'intérêt de cette méthode de séparation.

Nous nous proposons de varier les conditions opératoires et d'étendre nos mesures à d'autres couples de métaux alcalins.

(*) Séance du 21 juillet 1969.

(1) HÉROLD, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 1484.
(2) BONILLA, SAHWNEY et MAKANSI, *Trans. A. S. T. M.*, 55, 1962.
(3) MARTINET, *Diplôme d'Études supérieures*, Nancy, 1963.
(4) ARONSON et SALZANO, *J. Chem. Phys.*, 43, n° 1, 1965 et 45, n° 12, 1966.

(*Laboratoire de Chimie du Solide et de Métallurgie, associé au C. N. R. S., Service de Chimie minérale appliquée, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Intérêt de l'utilisation de l'acide chloresulfurique dans la chloruration d'hydrogènesulfates par le chlorure de thionyle. Préparation de chloresulfates.* Note (*) de MM. **Yves Auger**, **Pierre Legrand** et **Joseph Heubel**, transmise par M. Georges Champetier.

Les auteurs améliorent la préparation des chloresulfates par chloruration de $MHSO_4$ à l'aide de $SOCl_2$ en ajoutant au milieu réactionnel HSO_3Cl, solvant dissociant et réactif. Ils supposent la formation intermédiaire partielle de MHS_2O_7. Une réaction analogue avec les disulfates neutres conduit au même résultat.

Nous avons vu précédemment [1] que la préparation du chloresulfate de nitrosyle à partir d'hydrogènesulfate était difficilement généralisable aux chloresulfates alcalins.

L'utilisation d'un solvant nous a permis de résoudre ce problème. Si les essais avec SO_2 ont été peu fructueux, il n'en a pas été de même avec HSO_3Cl.

On dissout $MHSO_4$ dans HSO_3Cl pur en excès et on ajoute par petites fractions $SOCl_2$. L'appareillage utilisé est le même que celui décrit en [1]. On observe rapidement un dégagement gazeux dans lequel on détecte SO_2 et HCl par spectroscopie infrarouge. Le solide recueilli est MSO_3Cl pur, identifié par dosage, spectrométrie infrarouge, confirmée par A. T. G. et diffractométrie.

Voici à titre d'exemple les résultats analytiques ramenés à la masse d'une millimole théorique soit : 138,5 mg pour $NaSO_3Cl$, 154,5 mg pour KSO_3Cl, 133,5 mg pour NH_4SO_3Cl.

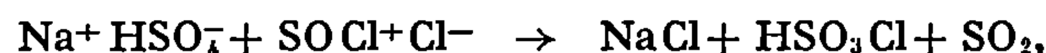
		$H^+ \times 10^3$ (moles).	$Cl^- \times 10^3$ (moles).	$S^{6+} \times 10^3$ (moles).	Bilan masse d'après Cl^-.
Théorique		2	1	1	–
$NaSO_3Cl$.	I	1,99	0,99	0,99	137,8
	II	2,00	0,99	0,99	137,1
KSO_3Cl.	I	2,00	0,99	1,00	153,4
	II	1,99	0,99	1,00	153,2
NH_4SO_3Cl.	I	1,98	0,98	1,00	131,4
	II	1,98	0,99	1,00	132,6

Le rendement de l'opération est conditionné par la solubilité des chloresulfates dans HSO_3Cl. Nous l'avons porté couramment à 75 % (pour M = K, Na). Globalement la réaction peut s'écrire



$$(I)\qquad MHSO_4 + SOCl_2 \rightarrow MSO_3Cl + SO_2 + HCl.$$

Pour expliquer un tel résultat, deux hypothèses sont possibles : HSO_3Cl agit comme solvant dissociant, favorisant ainsi une réaction ionique qui pourrait s'écrire



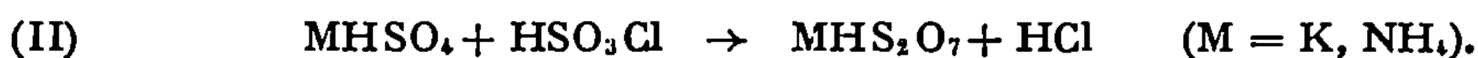
$$Na^+HSO_4^- + SOCl^+Cl^- \rightarrow NaCl + HSO_3Cl + SO_2,$$

avec bien entendu :



$$NaCl + HSO_3Cl \text{ excès} \rightarrow NaSO_3Cl + HCl.$$

Mais si on admet, comme cela est vérifié dans la suite, l'existence de HSO_4^- dans HSO_3Cl on ne peut négliger la réaction



$$\text{(II)} \quad MHSO_4 + HSO_3Cl \rightarrow MHS_2O_7 + HCl \quad (M = K, NH_4).$$

mise en évidence dans [2] ce qui conduit à une deuxième hypothèse plus probable où $SOCl_2$ ionisé réagit avec l'hydrogènedisulfate formé.

En effet, nous avons vérifié que KHS_2O_7 réagit rapidement avec le chlorure de thionyle même en l'absence de solvant pour donner du chloresulfate souillé d'un peu de chloredisulfate. La réaction principale



$$\text{(III)} \quad KHS_2O_7 + SOCl_2 \rightarrow KSO_3Cl + HSO_3Cl + SO_2.$$

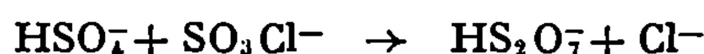
implique une coupure du pont S—O—S de l'hydrogènedisulfate. La formation de HSO_3Cl peut être partiellement responsable de la rapidité de la réaction (III).

Afin de confirmer l'intervention de (II) que les méthodes chimiques ne permettent pas de déceler dans HSO_3Cl, nous avons utilisé la spectrométrie infrarouge. Pour cela, nous réalisons les spectres de $KHSO_4$ en solution dans HSO_3Cl à partir de prélèvements faits à différents instants et les comparons à celui de KHS_2O_7 dans les mêmes conditions. Ces échantillons sont préparés en boîte sèche et introduits entre deux faces en AgCl.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement au domaine 1 000-1 100 cm^{-1}. En effet, d'une part HSO_3Cl n'absorbe que faiblement dans cette zone, d'autre part d'après les données bibliographiques, on note une raie caractéristique de HSO_4^- en solution dans H_2SO_4 vers 1 040 cm^{-1} [3] et une autre vers 1 080 cm^{-1} attribuée à $HS_2O_7^-$ [[4], [5]]. Le spectre réalisé immédiatement après la dissolution de l'hydrogènesulfate ne présente qu'une raie intense à 1 042 cm^{-1}. Après 1 h, on note en plus l'apparition d'un épaulement à 1 072 cm^{-1} qui devient une raie très nette au bout de 5 h.

Le spectre de $HS_2O_7^-$ seul dans HSO_3Cl confirme l'existence d'une raie unique à 1 072 cm^{-1} en accord avec [4], plus récemment avec [5] et dans une certaine mesure avec [6]. L'étude spectroscopique infrarouge et Raman — en cours dès maintenant — des solides $MM'S_2O_7$ (M ou M' = H, K, Na, NH_4, NO, NO_2) doit nous permettre d'apporter notre contribution à ce problème.

Ainsi, nous montrons bien la formation assez rapide de $HS_2O_7^-$ dans HSO_3Cl alors que la précipitation de MHS_2O_7 la ferait apparaître comme lente. La substitution nucléophile

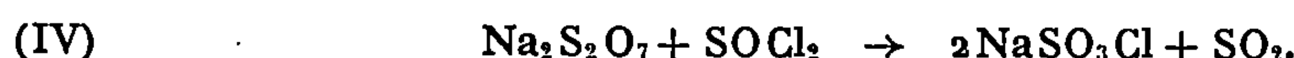


$$HSO_4^- + SO_3Cl^- \rightarrow HS_2O_7^- + Cl^-$$

est donc assez rapide pour être considérée comme étape de la formation du chloresulfate. Elle est cependant trop lente pour justifier à elle seule cette formation. En réalité, les deux mécanismes proposés sont compétitifs.

Un dernier point restait à expliquer du fait que pour M = Na, l'action de $NaHSO_4$ sur HSO_3Cl ne se traduit pas uniquement par une réaction de type (II). En effet, la formation de $NaHS_2O_7$ n'est que très partielle et on constate principalement la formation de $Na_2S_2O_7$ ([3]). Si nous voulons envisager ici encore l'action de HSO_3Cl sur $NaHSO_4$ comme étape intermédiaire de la réaction (I), il nous faut admettre que $Na_2S_2O_7$ réagit également avec $SOCl_2$ pour former du choresulfate, comme nous l'avions précédemment montré pour le disulfate de nitrosyle ([4]).

L'action directe du chlorure de thionyle sur le disulfate de sodium ne donne lieu à aucune réaction, même à température élevée (120°C). Par contre si le disulfate est mis en solution dans HSO_3Cl, l'action de $SOCl_2$ conduit bien à la formation rapide de chloresulfate selon



(IV) $$Na_2S_2O_7 + SOCl_2 \rightarrow 2 NaSO_3Cl + SO_2.$$

Nous admettons pour expliquer cette réaction l'existence de l'ion dissymétrique $NaS_2O_7^-$ dans le milieu réactionnel, due à la constante diélectrique élevée de l'acide chloresulfurique, la présence de cet ion facilitant ainsi l'attaque du disulfate par le chlorure de thionyle.

Nous pouvons ainsi expliquer pourquoi Ciruna et Robinson ([7]) obtiennent le chloresulfate pur en faisant réagir NaCl sur HSO_3Cl en excès à l'ébullition et en précipitant ensuite par $SOCl_2$ à froid :



(V) $$NaCl + HSO_3Cl \rightarrow NaSO_3Cl + HCl.$$

En effet, des travaux récents effectués au laboratoire ([8]) ont montré que (V) ne conduisait pas au chloresulfate pur, ce dernier étant toujours souillé, d'une quantité non négligeable de disulfate neutre, dont la proportion augmente avec la température de réaction. Dans ces conditions, la pureté du produit obtenu par ([7]) est dû, non pas uniquement à la réaction (V) mais principalement à la réaction (IV), c'est-à-dire que le chlorure de thionyle agit non seulement en agent précipitant, mais encore en réactif.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

([1]) Y. Auger, M. Wartel, S. Noel et J. Heubel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 997.
([2]) P. Legrand, M. Wartel et J. Heubel, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 1155.
([3]) R. J. Gillespie et E. A. Robinson, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 644.
([4]) D. J. Millen, *J. Chem. Soc.*, 1950, p. 2589.
([5]) R. J. Gillespie et E. A. Robinson, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 658.
([6]) G. E. Walrafen, D. E. Irish et T. F. Young, *J. Chem. Phys.*, 37, n° 3, 1962, p. 662.
([7]) J. A. Ciruna et E. A. Robinson, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 1715.
([8]) E. Puskaric, Thèse 3e cycle, Faculté des Sciences de Lille-Annappes, 1969.

(*Faculté des Sciences de Lille,*
Chimie minérale I, C.8,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et caractérisation de quelques tétrakis-(dialcoxy-fluorophosphine)-nickel et tétrakis-(alcoxy-difluorophosphine)-nickel* [1]. Note [*] de MM. **Jean-Michel Savariault**, **Patrick Cassoux** et **Jean-François Labarre**, transmise par M. Fernand Gallais.

Dans le cadre d'une étude systématique des propriétés magnétiques (effet Faraday, susceptibilité magnétique, R. M. N.) des composés du type NiL_4 [L = P(XYZ)] [[2] à [5]], nous avons été conduits à préparer et à isoler les molécules des familles $Ni[P(OR)_2F]_4$ et $Ni[P(OR)F_2]_4$ (R = C_2H_5, n-C_3H_7, n-C_4H_9, n-C_5H_{11}), la plupart d'entre elles n'ayant pas été, à notre connaissance, antérieurement décrites dans la littérature. Il faut noter qu'elles constituent les termes intermédiaires entre les dérivés de la famille $Ni[P(OR)_3]_4$ et $Ni[PF_3]_4$ déjà décrits [[6], [7]].

A. Synthèse et caractérisation des coordinats L. — Nous avons obtenu, selon le mode opératoire préconisé par Schmutzler [8], les coordinats fluorés $P(OR)_2F$ et $P(OR)F_2$ par action directe du trifluorure d'antimoine sur les dérivés chlorés convenables. Les principales constantes physiques de ces fluorophosphites ont été rassemblées dans le tableau I dans lequel figurent également les données correspondantes que l'on peut relever dans la littérature. Les spectrographies infrarouge et de résonance magnétique nucléaire nous ont permis de nous assurer de la pureté des échantillons obtenus [[9], [10]]. Notre travail, en ce qui concerne les coordinats, a été fait en collaboration avec l'équipe de D. Voigt.

Tableau I.

		É °C/mm Hg		d_4^{20}		n_D^{20}	
Composé.	R.	mes.	litt.	mes.	litt.	mes.	litt.
$P(OR)_2F$...	C_2H_5	100/760	101-102/760 [11]	1,0163	–	$1,380_8$	–
	n-C_3H_7	80/70	68- 70/36 [12]	0,9850	–	$1,398_0$	–
	n-C_4H_9	86/30	–	0,9623	–	$1,409_8$	–
$P(OR)F_2$...	n-C_3H_7	44/760	44,5/760 [8]	1,0562	–	$1,341_5$	$1,340_0$ [8]
	n-C_4H_9	73/760	75/760 [8]	1,0342	–	$1,358_0$	$1,358_0$ [8]
	n-C_5H_{11}	99/760	–	1,0165	–	$1,372_2$	–

B. Synthèse et caractérisation des composés NiL_4. — Ils ont été préparés par la réaction de substitution complète des CO du nickel carbonyle par le coordinat convenable. L'expérience a montré qu'il est indispensable d'atteindre une température suffisamment élevée — si l'on

travaille à la pression atmosphérique — pour parvenir au stade de la tétrasubstitution. Toutefois, dans le cas des dérivés propylique et butylique de la deuxième famille étudiée, nous n'avons pu parvenir dans ces conditions à la température nécessaire à la substitution complète, en raison de l'extrême volatilité de ces coordinats. Nous avons donc été amenés à opérer sous assez forte pression en transférant le mélange réactionnel dans un réacteur en acier recouvert intérieurement de téflon que nous avons placé dans une enceinte à 100°C; la pression crée était de l'ordre de 20 bar : nous sommes ainsi parvenus au stade de la tétrasubstitution, le temps de la réaction étant de l'ordre de 4 h.

Les conditions de synthèse et les méthodes de purification de ces divers composés sont résumées dans le tableau II.

TABLEAU II.

Composé.	R.	Température et pression maximales lors de la synthèse.	Conditions de purification.
$Ni[P(OR)_2F]_4$...	C_2H_5	125°C/760 mm Hg	Purifié par la méthode de la « paroi froide » 85°C/10^{-3} mm Hg
	n-C_3H_7	160°C/760 »	Purifié par la méthode de la « paroi « froide » 133°C/10^{-4} mm Hg
	n-C_4H_9	180°C/760 »	Simplement isolé par évaporation du coordinat sous 10^{-4} mm Hg
$Ni[P(OR)F_2]_4$...	n-C_3H_7	100°C/20 bar	Distillé 110°C/10^{-3} mm Hg
	n-C_4H_9	100°C/20 »	» 150 »/10^{-4} »
	n-C_5H_{11}	125°C/760 mm Hg	» 175 »/10^{-4} »

Les échantillons obtenus ont été soumis à une analyse portant sur cinq de leurs éléments : les teneurs en carbone, hydrogène, phosphore et fluor ont été déterminées au Laboratoire de Microanalyse du C. N. R. S., tandis que nous avons dosé le nickel par précipitation de son complexe avec la diméthylglyoxime. L'ensemble de ces résultats figure dans le tableau III.

TABLEAU III.

Composé : $Ni[P(OR)_2F]_4$.

R.	C %.		H %.		P %.		F %.		Ni %.	
	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.
C_2H_5.....	31,04	31,62	6,51	6,55	20,01	19,87	12,28	12,19	9,48	9,44
n-C_3H_7....	39,42	39,50	7,72	7,66	16,94	17,02	10,39	10,33	8,03	8,04
n-C_4H_9....	45,57	45,50	8,60	8,58	14,69	14,54	9,01	9,08	6,96	6,99

Composé : $Ni[P(OR)F_2]_4$.

R.	C %.		H %.		P %.		F %.		Ni %.	
	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.	Théor.	Exp.
n-C_3H_7....	25,24	25,65	4,90	4,98	21,70	21,25	26,62	25,96	10,3	10,2
n-C_4H_9....	30,65	30,73	5,79	5,72	19,76	19,86	24,24	23,46	9,36	9,37
n-C_5H_{11}...	35,16	35,39	6,49	6,53	18,14	18,16	22,25	22,36	8,59	8,61

Nous avons utilisé de manière systématique l'assignation — proposée par Bigorgne ([6]) — de la bande de vibration ν_{CO} caractéristique des dérivés trisubstitués (de l'ordre de 2 000 cm^{-1}) pour déceler les traces d'impureté dans le dérivé tétrasubstitué. Nous avons également procédé à l'enregistrement des spectres de R. M. N. du ^{31}P et ^{19}F des dérivés étudiés, ce qui nous a permis de nous assurer définitivement de leur état de pureté ([9]).

Les six composés ainsi préparés et caractérisés se présentent sous l'aspect de liquides incolores et limpides, plus ou moins visqueux; leurs principales constantes physiques sont rassemblées dans le tableau IV.

TABLEAU IV.

Composé.	R.	É (°C/mm Hg).	n_D^{20}.	d_4^{20}.
$Ni[P(OR)_2F]_4$.....	C_2H_5	Décomposition	$1,464_1$	1,2499
	$n-C_3H_7$	»	$1,463_5$	1,1614
	$n-C_4H_9$	»	$1,462_0$	1,1015
$Ni[P(OR)F_2]_4$.....	$n-C_3H_7$ (*)	$110/10^{-3}$	$1,434_2$	1,3386
	$n-C_4H_9$	$150/10^{-4}$	$1,437_5$	1,2682
	$n-C_5H_{11}$	$175/10^{-4}$	$1,439_5$	1,2151

(*) Litt. : É (°C/mm Hg), 140,5-143/0,5; $n_D^{25,5}$ 1,4321 ([8]).

(*) Séance du 21 juillet 1969.

([1]) Travail effectué dans le cadre de la R. C. P. n° 47 du C. N. R. S.

([2]) F. GALLAIS et H. HARALDSEN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1.

([3]) P. CASSOUX et J.-F. LABARRE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 736; 265, série C, 1967, p. 773.

([4]) P. CASSOUX, J.-M. SAVARIAULT, J.-F. LABARRE et F. GALLAIS, *J. Chim. phys.*, 65, 1968, p. 1185.

([5]) P. CASSOUX, J.-F. LABARRE et J.-P. LAURENT, avec la collaboration technique de G. COMMENGES, *J. Chim. phys.*, 64, 1967, p. 1813.

([6]) M. BIGORGNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 1986; A. LOUTEILLIER et M. BIGORGNE, *Ibid.*, 1965, p. 3186.

([7]) P. CASSOUX, J.-M. SAVARIAULT et J.-F. LABARRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 741.

([8]) R. SCHMUTZLER, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 2435.

([9]) G. S. REDDY et R. SCHMUTZLER, *Inorg. Chem.*, 6 (4), 1967, p. 823.

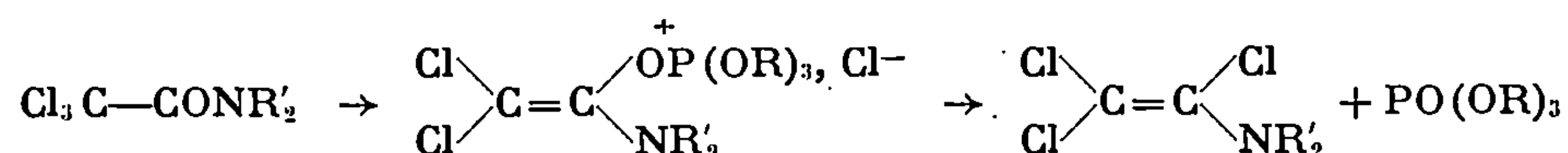
([10]) J.-M. SAVARIAULT, *Thèse de Doctorat de spécialité*, Toulouse, 1969.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action du phosphite de triméthyle sur les succinimides α-halogénés*. Note (*) de Mlles **Marie-France Chasle, Monique Soenen** et M. **André Foucaud**, présentée par M. Henri Normant.

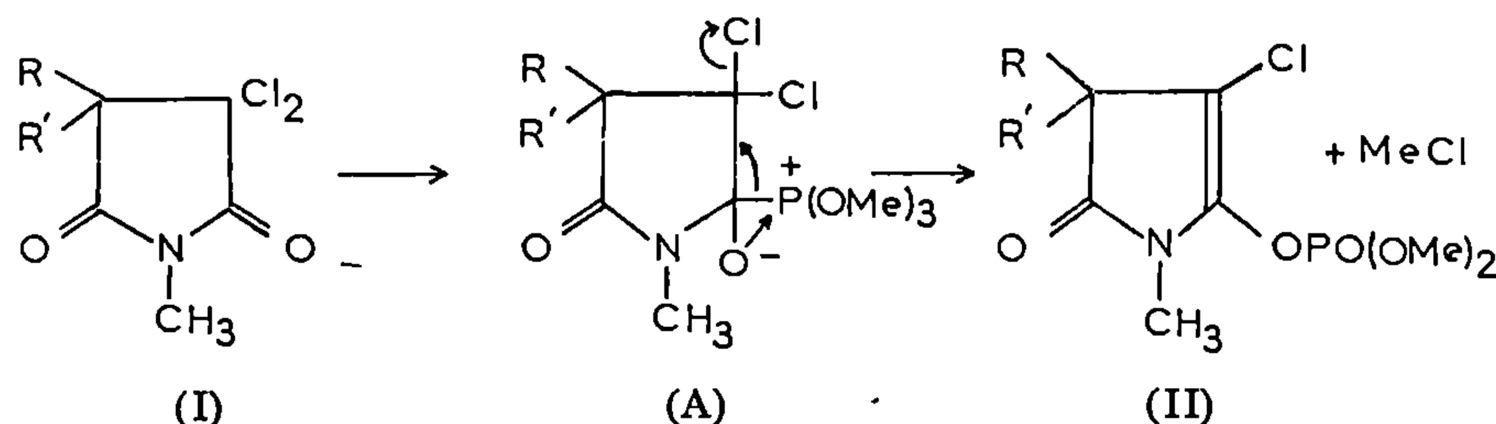
Le phosphite de triméthyle donne des phosphates de Δ^2-pyrrolinones avec des succinimides α, α-dichlorés possédant des substituants suffisamment électro-attracteurs et avec l'α-cyano α', α'-diphénylsuccinimide. Dans le premier cas, la réaction commence probablement par une attaque du phosphite de triméthyle sur le carbonyle. Les tétrachloro-2.2.3.3 pyrrolidinones-5, traitées par P $(OMe)_3$, conduisent aux dichloro-2.3 Δ^2-pyrrolinones-5.

L'action des phosphites de trialcoyles ou des phosphines sur les trichloro-2.2.2 acétamides N-substitués conduit aux trichloro-1.2.2 vinylamines [1]. Par contre, on obtient des phosphonates en traitant les monohalo-2 acétamides par le phosphite d'éthyle [2]. Avec les phosphines, les dichloro-2.2 acétamides N, N-disubstitués donnent les dichloro-1.2 vinylamines correspondantes [3]. Un mécanisme a été proposé [3] : la première phase de la réaction consiste en une attaque du phosphore sur l'halogène suivie du déplacement nucléophile du groupe phosphate par l'ion chlorure :



Afin de voir dans quelle mesure ce mécanisme pouvait être généralisé aux imides, nous avons envisagé la réaction du phosphite de triméthyle avec quelques succinimides α-halogénés.

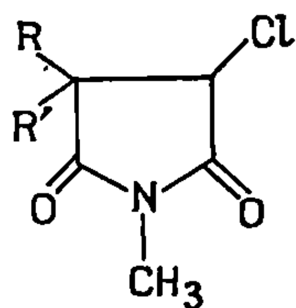
Le phosphite de triméthyle, en solution dans le benzène à l'ébullition réagit sur l'imide (I, R = R' = Φ) et conduit au phosphate (II, R = R' = Φ), F 150°, Rdt 55 %; spectre infrarouge (nujol) : 1722 ($\nu_{C=O}$), 1680 ($\nu_{C=C}$) et 1296 cm^{-1} ($\nu_{P=O}$); spectre de R. M. N. : δN-CH_3 = 3,13 et δ.OCH_3 = 3,90 (doublet J_{P-H} = 12,5 Hz). L'hydrolyse de ce phosphate conduit quanti-



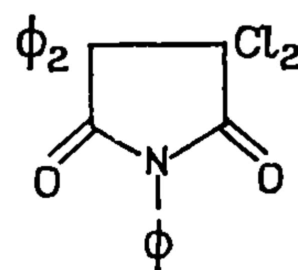
(I) (A) (II)

tativement à l'imide (III), F 150°. L'imide N-phénylé (IV) conduit aussi au phosphate correspondant, F 100°; spectre infrarouge : 1724 ($\nu_{C=O}$) et 1678 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$), spectre de R. M. N. : δOCH_3 = 3,51 (doublet, J_{P-H} = 11 Hz). Le phosphite de triméthyle n'attaque probablement pas le chlore. En effet, dans ce cas, une paire d'ions prendrait naissance et

serait rapidement protonée en présence d'un solvant protonique. Or, le phosphate (II) est obtenu avec le même rendement en utilisant le méthanol comme solvant. L'attaque sur le carbone ou l'oxygène du carbonyle semble plus probable. Dans le premier cas, cette attaque conduirait à un dérivé d'addition A qui se réarrangerait rapidement en phosphate (II), évitant ainsi l'ouverture du cycle imide, comme il est observé avec certains nucléophiles, par exemple OH^- et CH_3O^- [4].



(III)



(IV)

Dans le second cas, le phosphate (II) se formerait directement; la réaction ne serait pas sensible à l'encombrement stérique, ce qui expliquerait la réaction aisée même avec l'imide N-phénylé (IV).

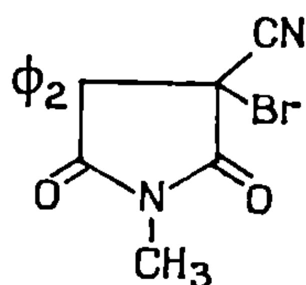
Les substituants électroattracteurs fixés sur le cycle facilitent cette réaction. En particulier, la présence de deux atomes de chlore est nécessaire, l'imide monochloré (III) n'étant pas attaqué dans les conditions précédentes par $P(OCH_3)_3$. Les groupements R et R′ électroattracteurs accélèrent l'attaque par le phosphite, la séquence suivante correspondant à une réactivité de plus en plus grande :



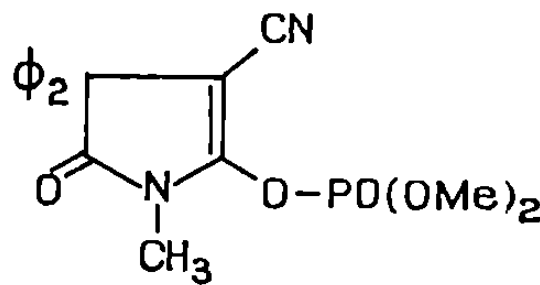
$$(III, R = R' = \Phi) < (I, R, R' = (CH_2)_4) < (I, R = \Phi, R'CH_3) < (I, R = R' = \Phi).$$

Avec l'imide (I, $R = \Phi$, $R' = CH_3$), le phosphate intermédiaire n'a pas été isolé. Il a été caractérisé par son spectre de R. M. N. (δ-OCH_3 = 3,66 et 3,77, δ-NCH_3 = 3,08). Son hydrolyse conduit aux deux imides diastéréoisomères (III, $R = \Phi$, $R' = CH_3$) l'isomère possédant l'atome de chlore en *cis* du groupe $R' = CH_3$ étant le plus abondant.

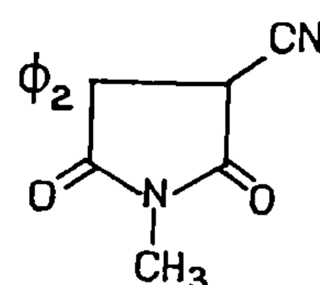
L'α-cyanoimide (V) donne aussi, avec $P(OMe)_3$ dans le benzène anhydre, un phosphate (VI) [spectre infrarouge : 1712 ($\nu_{C=O}$) et 1644 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$)], aisément hydrolysable en imide (VII). Le groupe nitrile n'est pas attaqué, contrairement à ce qui est observé avec les α-bromo α-cyanoesters [5]. Dans ce cas, l'attaque du phosphite pourrait porter sur l'atome de brome relativement positif [6]. La fragilité du phosphate (VI) n'a pas permis d'étudier sa formation en présence de solvant protonique.



(V)



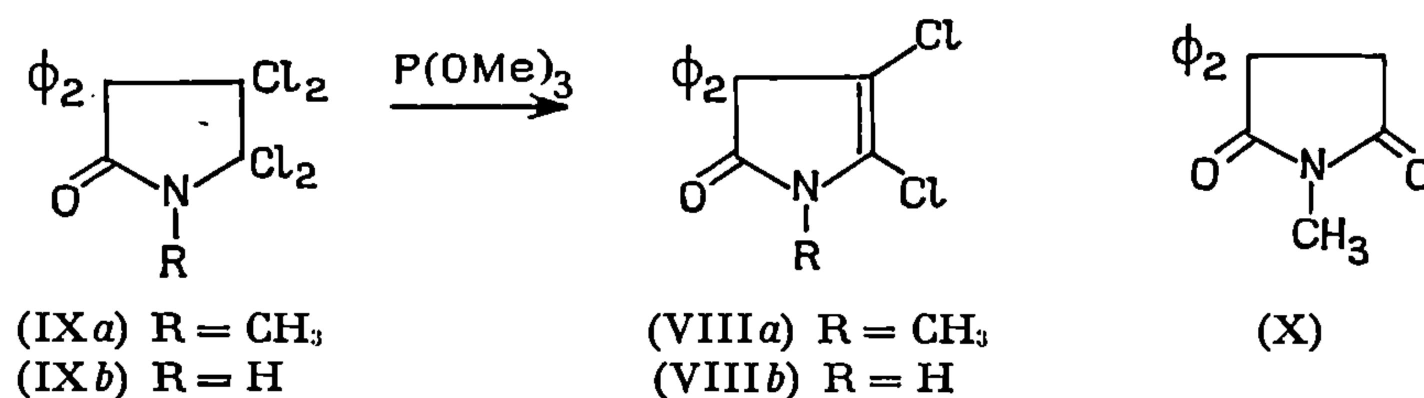
(VI)



(VII)

La migration de l'halogène, observée avec les amides [(1), (3)], et qui conduirait, par exemple avec (I, R = R' = Φ), à la dichloro-2.3 Δ^2-pyrrolinone (VIII *a*), n'est pas observée. Nous avons pu, toutefois, préparer ce composé à partir de la tétrachloropyrrolidinone (IX *a*) (6) et nous avons vérifié qu'il était stable, en présence de phosphite de méthyle.

En effet, la tétrachloropyrrolidinone (IX *a*) est déshalogénée — réaction déjà observée avec des dérivés dihalogénés-1.2 (7) — par le phosphite de triméthyle en dichloro-2.5 Δ^2 pyrrolinone (VIII *a*), F 125-126°; spectre infrarouge (nujol) : 1720 ($\nu_{C=O}$) et 1624 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$). Ce composé (VIII *a*) a aussi été préparé par chloration, par PCl_5 en solution dans CCl_4, du succinimide (X).



(IX*a*) R = CH_3 (VIII*a*) R = CH_3 (X)
(IX*b*) R = H (VIII*b*) R = H

Dans les mêmes conditions, la tétrachloropyrrolidinone (IX *b*), conduit à la Δ^2-pyrrolinone (VIII *b*), F 214°, Rdt 50 %, spectre infrarouge ($CHCl_3$) : 3 455 (ν_{N-H}) et 1740 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$). Ce composé, méthylé par ICH_3, donne la Δ^2-pyrrolinone (VIII *a*). L'ozonolyse de (VIII *b*) conduit au diphényl-acétamide.

En conclusion, les imides α, α-dihalogénés, en donnant une réaction de Perkow, avec le phosphite de triméthyle ont un comportement tout à fait différent de celui des α-chloroamides et se rapprochent des cétones ou des esters α-chlorés.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) A. J. Speziale et R. C. Freeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 903.
(2) A. J. Speziale et R. C. Freeman, *J. Org. Chem.*, 23, 1958, p. 1883.
(3) A. J. Speziale et L. R. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1870.
(4) M. F. Chasle, *Thèse de 3e cycle*, Rennes, 1969.
(5) A. Foucaud et R. Leblanc, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 509.
(6) A. Foucaud et P. Plusquellec, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3029.
(7) V. Mark, *Tetrahedron Letters*, 1961, p. 333.

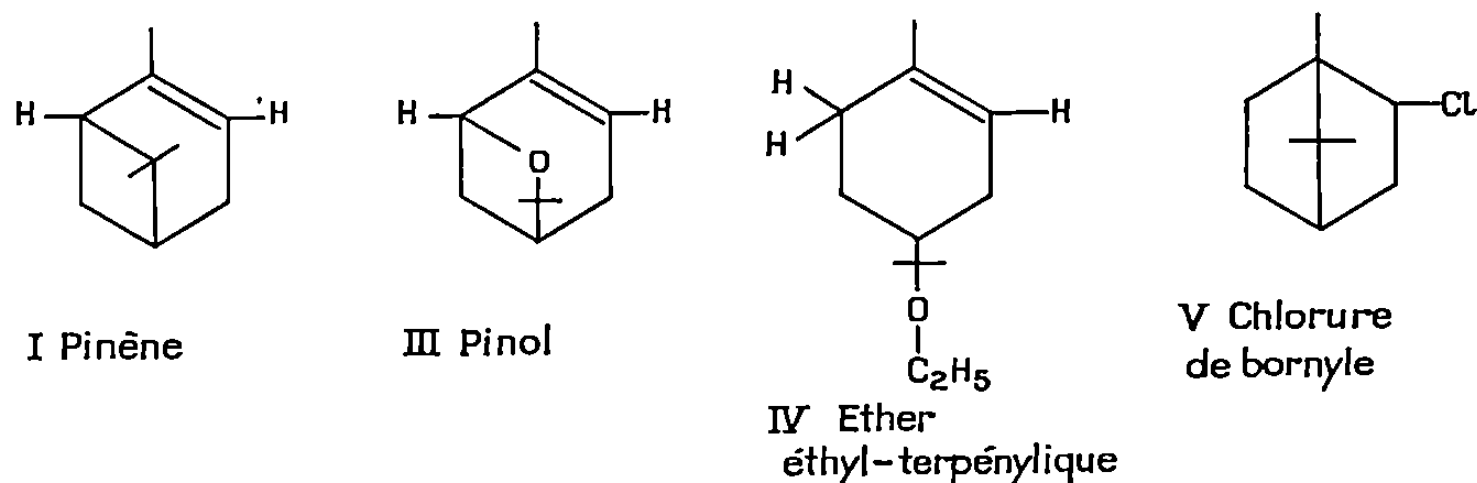
(*Groupe de Recherches
de Physicochimie structurale,
Faculté des Sciences,*
B. P. n° 25 A, 35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE — *Sur l'oxydation du pinène par le mélange* $NaNO_2$, HCl, H_2O, C_2H_5OH. Note (*) de MM. **René Lombard** et **Francis Jesser**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons entrepris l'étude de l'oxydation du pinène par le mélange $NO_2Na\text{-}ClH\text{-}H_2O\text{-}C_2H_5OH$ qui donne, entre autres produits, le pinol III. Nous avons tenté vainement d'utiliser ce mélange pour oxyder d'autres substrats notamment des diènes conjugués et des fulvènes; le comportement particulier du pinène est expliqué.

Wallach ([1]) avait obtenu le pinol III en traitant le pinène I par le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique; modifiant quelque peu sa technique nous avons oxydé le pinène actif par le mélange $NaNO_2\text{-}ClH\text{-}H_2O\text{-}C_2H_5OH$, générateur de cations $(NO)^+$ suivant les indications de l'un de nous ([2]). On obtient ainsi un mélange liquide entraînable à la vapeur, représentant 80 % du pinène mis en œuvre; à la distillation ce mélange a donné : pinène, 10 %; hydrocarbures isomères du pinène, 15 %; pinol (inactif) III, 25 %; éther éthyl-terpénylique IV, 20 %; chlorure de bornyle V, 20 %; résidu indistillable, 10 %.

Une mole de pinène est traitée 24 h à 60°C par 300 ml d'alcool, deux moles de nitrite de sodium et deux moles d'acide chlorhydrique en solution alcoolique concentrée, puis on neutralise par la soude, entraîne à la vapeur et distille.



I Pinène III Pinol IV Ether éthyl-terpénylique V Chlorure de bornyle

Le corps le plus significatif formé dans l'opération est évidemment le pinol; l'éther éthyl-terpénylique et le chlorure de bornyle résultant de l'action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool sur le pinène, et nous le prendrons seul en considération par la suite. Dans la réaction l'élément azote apparaît sous la forme d'un mélange sensiblement équimoléculaire d'azote (moléculaire) et d'oxyde azotique; comme on le verra plus loin la formation du pinol est accompagnée de celle d'azote [réaction (*c*)]; dès lors l'oxydation, en ce qui concerne le pinol, peut se formuler :



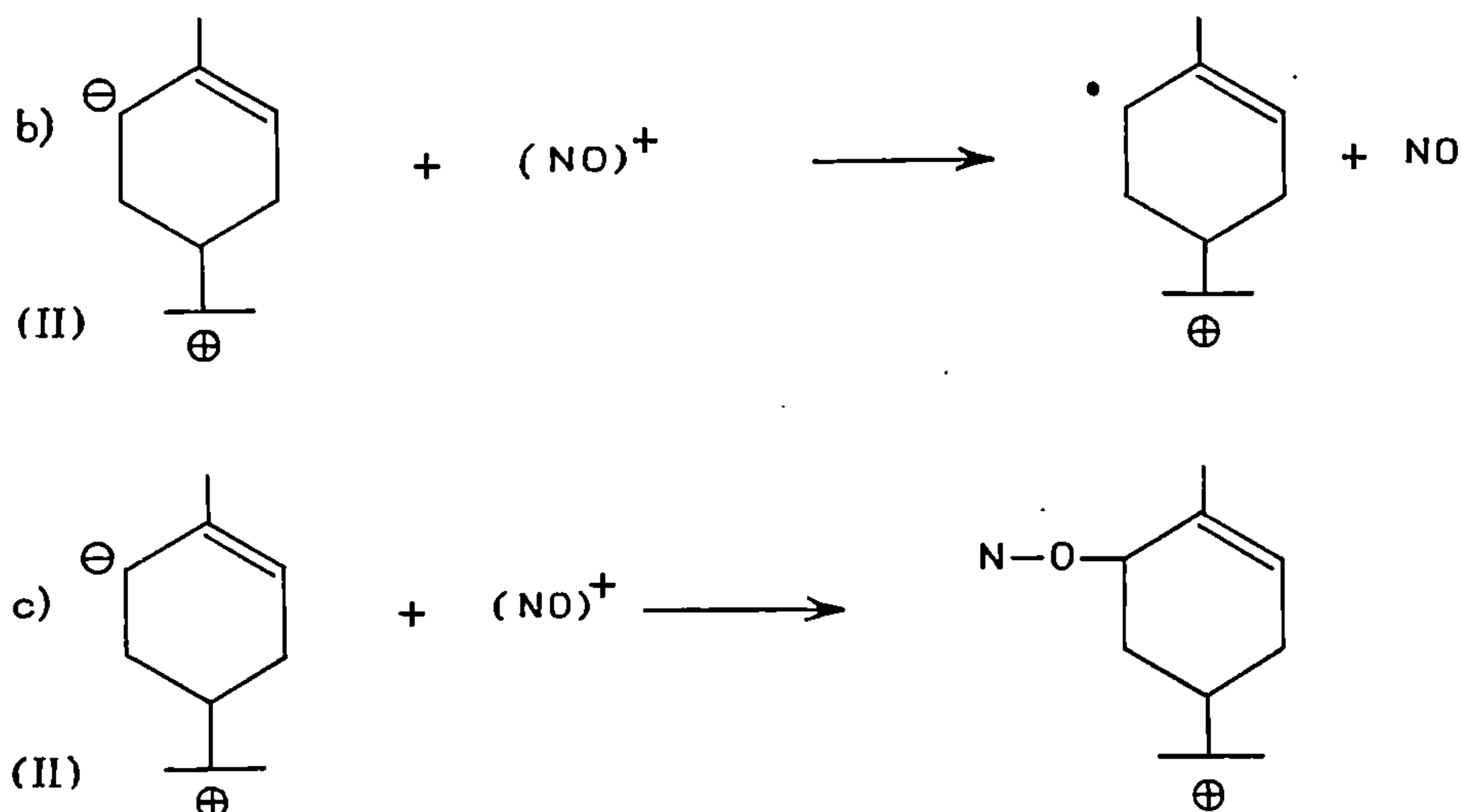
$$(a) \qquad 3\,C_{10}H_{16} + 2\,HNO_2 \rightarrow 3\,C_{10}H_{16}O + H_2O + N_2$$

[les quantités d'azote dégagé et de pinol formé sont en accord avec (*a*)].

Le mélange gazeux formé est recueilli dans une cloche obturée par une membrane à travers laquelle les prélèvements nécessaires sont effectués à l'aide d'une seringue, puis analysés par chromatographie des gaz.

D'autres substrats ont été essayés dans les mêmes conditions que le pinène, notamment l'acide abiétique VIII, le diméthylfulvène IX, le cyclohexylidène-cyclopentadiène X et divers fulvènes substitués par des groupes phényle : VIII conduit à une résine incristallisable; IX et X donnent le même polymère que lorsqu'ils sont traités par l'acide chlorhydrique seul; les fulvènes fortement phénylés restent inchangés.

Le comportement du pinène est donc particulier; cette particularité réside dans le fait que le pinène donne sous l'action de l'acide chlorhydrique l'ion dipolaire (II) dont l'analogie avec l'anion allylique ⊖/\\ est évidente. L'ion dipolaire (II) se combine avec le cation $(NO)^+$ suivant les réactions (*b*) et (*c*) :



La réaction (*b*) explique la formation de NO et la formation des polymères qui prennent naissance dans le milieu.

La réaction (*c*) conduit à l'ester nitroxylique, correspondant au nitroxyle NOH; cet ester n'est pas stable (ni d'ailleurs le nitroxyle) et conduit au pinol avec formation d'azote : dès lors se trouve expliquée la formation d'azote moléculaire.

De nouvelles précisions seront données dans une note ultérieure.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

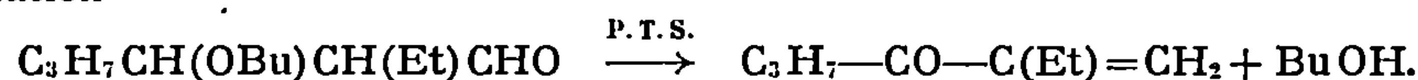
(1) WALLACH et OTTO, *Annalen*, 253, 1889, p. 249.

(2) LOMBARD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 5e série, 14, 1947, p. 524.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Institut de Chimie,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

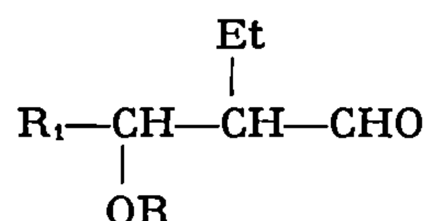
CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la transposition de β-alcoxy-aldéhydes.* Note (*) de MM. **Didier Cauchois** et **Pierre Mastagli**, transmise par M. Henri Normant.

Les auteurs montrent que les β-alcoxy-aldéhydes se transforment en milieu acide (par exemple para-toluène sulfonique P. T. S.), dans les alcools strictement anhydres, à température suffisamment élevée en cétones vinyliques selon l'équation



$$C_3H_7CH(OBu)CH(Et)CHO \xrightarrow{\text{P. T. S.}} C_3H_7—CO—C(Et)=CH_2 + BuOH.$$

On sait que, d'une façon générale, les aldéhydes β alcoxylés perdent, en milieu acide aqueux, une molécule d'alcool pour aboutir aux aldéhydes éthyléniques correspondants. Si ceci demeure vrai dans la majorité des cas, une étude plus approfondie nous a montré que cette réaction classique prend une allure totalement différente si l'on substitue au milieu habituel un milieu alcoolique anhydre et ceci seulement dans le cas des β-alcoxy α-alcoyl-aldéhydes du type



Pour préparer ces composés, nous avons utilisé deux méthodes :

— On traite un acétal par $TiCl_4$ selon la méthode de Mastagli et Gnanadickam [1]; on obtient un β-alcoxy-alcool $R_1CH(OR)CH(R_2)CH_2OH$ que l'on oxyde par du bichromate, au reflux de l'éther. L'oxydation est pratiquement quantitative.

Ainsi, partant du butoxy-1.1 butane nous obtenons le butoxy-3 éthyl-2 hexanal; ce composé chauffé 1 h à reflux dans du butanol en présence de P. T. S. (environ 0,5 %) conduit à isoler l'éthyl-2 hexène-1 one-3; $C_4H_7—CO—C(Et)=CH_2$.

De même, le propoxy-1.1 propane nous conduit au propoxy-3 méthyl-2 pentanal; ce composé est traité par l'acide P. T. S. en éliminant par distillation continue le propanol et la cétone formée; on obtient le méthyl-2 pentène-1 one-3, $C_2H_5—CO—C(CH_3)=CH_2$.

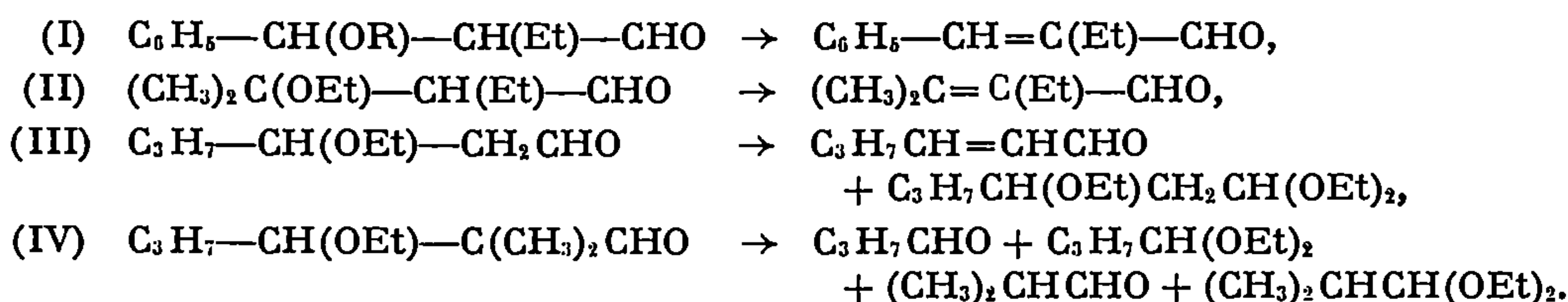
— L'autre méthode de préparation consiste à condenser un aldéhyde sur un éther d'énol selon la réaction de Hoaglin et Kubner [2].

Nous préparons ainsi l'éthoxy-3 éthyl-2 hexanal qui, traité par l'acide P. T. S. dans l'éthanol, conduit également à la cétone.

Tous les autres aldéhydes que nous avons synthétisés par cette dernière méthode ont un comportement classique :

En effet, par traitement en milieu alcoolique par l'acide P. T. S., on obtient toujours l'aldéhyde éthylénique [(I), (II), (III)] sauf s'il n'y a pas d'hydrogène en α, auquel cas on observe une scission de la molécule (IV) analogue

à celle déjà observée par Hoaglin ([2]); d'autre part, si la désalcoylation n'est pas trop rapide on peut également observer la formation d'acétal puisque nous sommes en milieu alcoolique (III).



Une étude des conditions opératoires nous a montré que les conditions optimales d'obtention de la cétone vinylique sont les suivantes :

— température au moins supérieure à 115°C;

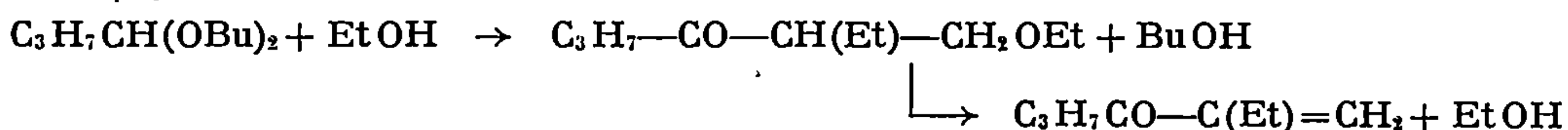
— milieu rigoureusement anhydre et contenant un alcool.

Solvant.	F (°C).	% cétone.	% aldéhyde.	% alcoxy-aldéhyde non transformé.
EtOH	78	64	13	20
	115	78	10	1
	125	85	6	2
BuOH	117	95	2	3
BuOH (10 % H_2O)	–	69	11	20
Ac_2O	137	7	14	79

Les pourcentages indiqués correspondent non pas à la quantité de produit isolé, mais à l'analyse par chromatographie en phase vapeur du mélange.

L'alcoxy-aldéhyde étudié est le butoxy-3 éthyl-2 hexanal.

Nous avons, en outre, mis en évidence la présence d'une β-alcoxy-cétone comme intermédiaire de réaction; la réaction procède donc par les étapes suivantes :



La réaction que nous avons mise en évidence au cours de ce travail semble présenter un double intérêt :

— elle permet d'accéder facilement à des cétones vinyliques dans la mesure où l'on peut facilement préparer le β-alcoxy-aldéhyde correspondant;

— elle révèle, en outre, l'existence d'une transposition d'un genre particulier que nous nous proposons d'étendre.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

([1]) P. Mastagli, C. Gnanadickam et C. Hirigoyen, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 1445.
([2]) Hoaglin, Kubler et Leech, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3069.

(*Laboratoire de Chimie organique, Institut Catholique, 12, rue Cassette, 75-Paris, 6e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cinétiques d'époxydation d'oléfines bicycliques par l'acide paranitroperbenzoïque.* Note (*) de MM. **Michel Maynadier**, **André Casadevall** et Mme **Éliette Casadevall**, transmise par M. Max Mousseron.

Dans le cadre d'un travail ayant pour but d'étudier l'influence, sur la réactivité au niveau du cycle en C_6, de la tension résultant de la jonction-1.2 *trans* d'un cyclohexane avec un cycle plus petit, nous avons déterminé les cinétiques d'époxydation des bicyclo-(4.3.0) nonène-3 *trans* et bicyclo-(4.2.0) octène-3 *trans*, comparativement à celles de l'octaline-2 *trans* et du cyclohexène.

On sait que les cinétiques d'époxydation suivent une loi du second ordre (ordre 1 par rapport à l'oléfine, ordre 1 par rapport au peracide) [(4), (5)] et qu'elles varient, pour une oléfine donnée en fonction de la nature du peracide (6) et du solvant [(7), (8)] utilisés pour la réaction.

Quelques essais préliminaires nous ont montré qu'avec les acides métachloroperbenzoïque (7) et paranitroperbenzoïque (8) pour une concentration de 5.10^{-2} mole/l dans le benzène, à $25 \pm 0{,}1^{\circ}C$ et $10 \pm 0{,}1^{\circ}C$ la réaction d'époxydation des oléfines étudiées est trop rapide, pour être suivie facilement par la méthode de dosage choisie.

C'est pourquoi nous avons essayé d'utiliser un solvant basique, l'éther éthylique, qui se liant par liaison hydrogène au peracide, en diminue la réactivité. Mais, à $25{,}0 \pm 0{,}1^{\circ}C$, par suite de l'évaporation importante du solvant, nous n'avons pu obtenir de cinétiques reproductibles. Nous avons alors employé à la même température, un éther à point d'ébullition plus élevé $(nC_4H_9)_2O$. Dans ce cas, la stabilisation du peracide en solution s'est avérée impossible. Nous avons trouvé des conditions convenables de mesure en utilisant comme solvant l'éther éthylique à une température de $15 \pm 0{,}1^{\circ}C$, et comme agent époxydant l'acide paranitroperbenzoïque stabilisé par de l'acide trifluoroacétique.

Mode opératoire. — L'étude cinétique est effectuée en suivant la disparition du peracide dans le milieu réactionnel par dosage iodométrique. A un échantillon d'acide paranitroperbenzoïque correspondant à environ 1.10^{-2} mole de peracide à 100 %, placé dans une fiole jaugée de 200 cm³, on ajoute environ 150 cm³ de solvant puis, quand le peracide est totalement dissous, 2.10^{-4} mole de CF_3CO_2H. Le mélange st alors eplongé dans un bain thermostatisé à $15 \pm 0{,}1^{\circ}C$. L'oléfine (4.10^{-3} mole) est ensuite ajoutée, et l'on complète le volume à 200 cm³ avec du solvant.

Une solution témoin de peracide préparée dans les mêmes conditions et immergée dans le même bain, nous permet de voir que le peracide ne subit pas de décomposition spontanée en solution.

A des temps déterminés, on prélève 10 cm³ de solution, on ajoute 5 cm³ d'iodure de potassium 0,5 N, 10 cm³ d'acide sulfurique 2 N et 5 cm³ environ

de tétrachlorure de carbone afin de faciliter la détection du point équivalent ([8]). L'iode libéré est titré avec une solution de thiosulfate de sodium étalonnée en présence de thiodène comme indicateur de fin de réaction.

Résultats et interprétation. — Les constantes de vitesse bimoléculaires K_2 exprimées en $l.mole^{-1}.s^{-1}$ ont été déterminées graphiquement en traçant les droites $\log_{10} (a - x)/(b - x) = f(t)$. $a - x$ et $b - x$ étant respectivement les concentrations en oléfines présentes au temps t.

Tableau.

OLEFINE	$K^{*}_{exp} \times 10^{-3}$	$\nu C = C$ en cm^{-1}
	1,42	1652
(1)	1,84	1652
(2)	1,64	1640
(3)	0,81	1617
CH_3 CH_3	1,20	1658

(*) Valeur moyenne pour trois cinétiques.

Nous avons porté sur le tableau, comparativement pour les oléfines étudiées, les constantes expérimentales de vitesse K_2, et les fréquences de vibration infrarouge $\nu(C=C)$ de la double liaison. L'abaissement des fréquences de vibrations qui apparaît lorsqu'on passe de l'octaline-2 *trans* au bicyclo-(4.2.0) octène-3 *trans* est une preuve évidente ([9]) de l'augmentation de la tension du cycle porteur de la double liaison. Nous observons parallèlement une diminution des valeurs de K_2. Le sens de cette variation nous conduit à rejeter, ainsi que l'ont fait Bingham et coll. ([10]) pour des raisons semblables, le mécanisme suggéré par Kwart ([11]) pour l'époxydation des oléfines par les peracides, et à admettre le mécanisme proposé par Bartlett ([12]) plus représentatif des résultats expérimentaux.

Le sens de la variation des constantes de vitesse pour les trois oléfines bicycliques étudiées peut, à notre avis, être interprété sur la base d'un facteur stérique ([13]). En effet, la jonction-1.2 *trans* d'un petit cycle à un

cyclohexane entraîne une ouverture d'autant plus grande du dièdre de jonction de ce dernier que le cycle joint est plus petit ([14]). Ceci a pour conséquence de rapprocher du site réactionnel les hydrogènes axiaux portés par l'arête du dièdre déformé. Il peut en résulter une gêne croissante à l'approche du réactif lorsqu'on passe de l'octaline au bicyclo-octène, ce que traduirait la baisse de réactivité observée.

Quant à la réactivité élevée de l'octaline-3 *trans* par rapport au cyclohexène, elle peut être expliquée par la mobilité conformationnelle de ce dernier. Cette mobilité entraîne pour ce composé, à côté de la conformation semi-chaise qui est celle du cycle en C_6 insaturé des composés bicycliques figés, la présence d'un certain taux de conformation semi-bateau dont la géométrie est comparativement plus défavorable à l'approche du réactif oxydant. En effet, il n'est pas possible d'attribuer la réactivité accrue de l'octaline-2 *trans* à un effet électronique des substituants [([6]), ([15])], si l'on considère que l'octaline est un cyclohexène dialcoyl substitué-4.5, puisque le diméthyl-4.5 cyclohexène a pour des conditions identiques (tableau) une vitesse d'époxydation inférieure à celle du cyclohexène ([13]).

(*) Séance du 28 juillet 1969.

([1]) L. Mion, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2950.
([2]) J.-C. Jallageas, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (à paraître).
([3]) A. Casadevall, E. Casadevall, C. Largeau et P. Moreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1514.
([4]) J. Boeseken et J. Stuurman, *Rec. Trav. chim.*, 56, 1937, p. 1034.
([5]) S. Hedvedev et O. Blokh, *J. Phys. Chem. U. R. S. S.*, 4, 1933, p. 721.
([6]) B. H. Lynch et K. H. Pausacker, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 1525.
([7]) N. N. Schwart et J. H. Blumbergs, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1976.
([8]) M. Vilkas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1939, p. 1401.
([9]) L. J. Bellamy, *The Infrarouge Spectra of Organic molecules*, J. Wiley and Sons, New York, 1959, p. 387.
([10]) K. D. Bingham, G. D. Meakins et G. M. Withman, *Chem. Com.*, 1966, p. 445.
([11]) H. Kwart et D. M. Hofmann, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 419.
([12]) P. D. Bartlett, *Records Chem. Progr.*, 18, 1957, p. 111.
([13]) B. Rickborn et S. Y. Lwo, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 2212.
([14]) C. Largeau, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (à paraître).
([15]) D. Swern, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 1692.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S. n°* 82,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, 34-*Montpellier,*
Hérault.)



COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

GAUTHIER-VILLARS
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55

180000-69

Imprimé en France

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-NEUVIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

DEUXIÈME PARTIE : SEPTEMBRE-OCTOBRE 1969



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1969

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'absorption dipolaire de l'acétonitrile* CH_3CN. *Effet de température*. Note (*) de MM. **Renaud Fauquembergue, Yves Leroy** et **Pierre Desplanques**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous mesurons l'absorption dipolaire de l'acétonitrile CH_3CN en solution diluée dans le tétrachlorure de carbone CCl_4 et nous comparons les spectres obtenus aux résultats théoriques récemment développés dans notre laboratoire.

Dans nos derniers travaux [(1) à (4)], nous avons montré que l'expression générale de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire pouvait s'écrire

$$(1)\qquad \varphi(t) = \exp\left(-\omega_m^2 \int_0^t (t-t') \int_0^\infty \rho(\omega) \exp\left(-\frac{t}{\tau(\omega)}\right) \cos\omega t \, d\omega \, dt'\right)$$

pour les molécules polaires en solution diluée dans un solvant non polaire.

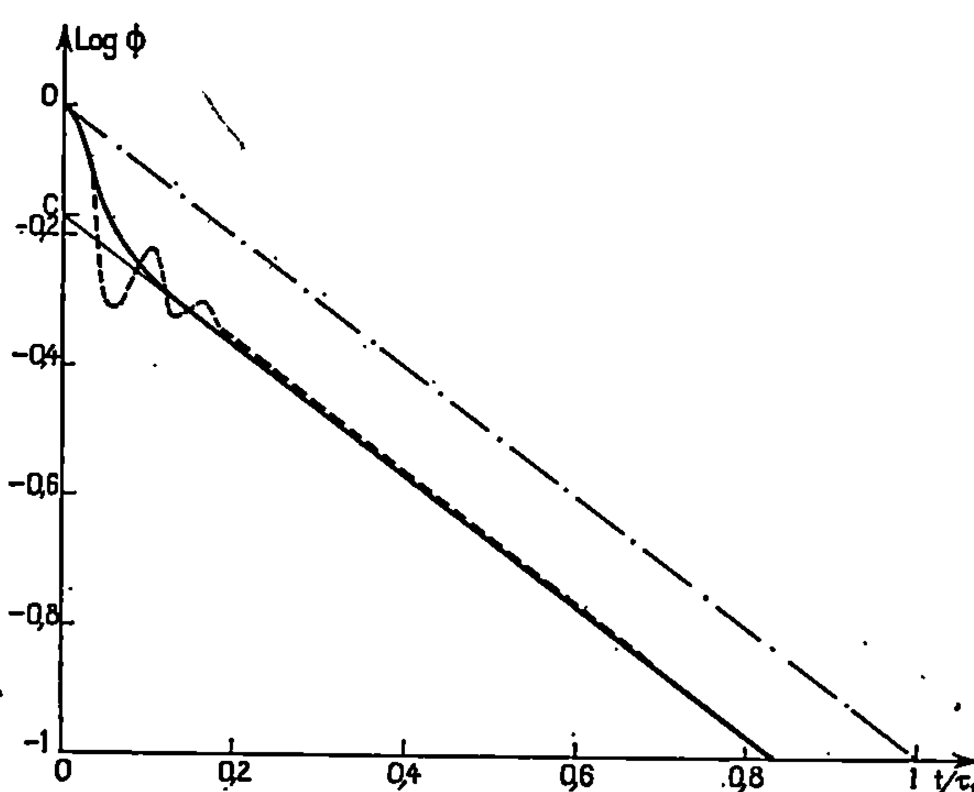


Fig. 1.

——— Courbe expérimentale (C = — 0,17);
- - - - » théorique.

Dans (1), $\omega_m = \sqrt{2kT/I}$ est la fréquence naturelle de la molécule, $\rho(\omega)$ la fonction de distribution des fréquences de libration et $\tau_1(\omega)$ la durée de vie moyenne de la libration de fréquence ω. L'expression (1) de $\varphi(t)$ peut

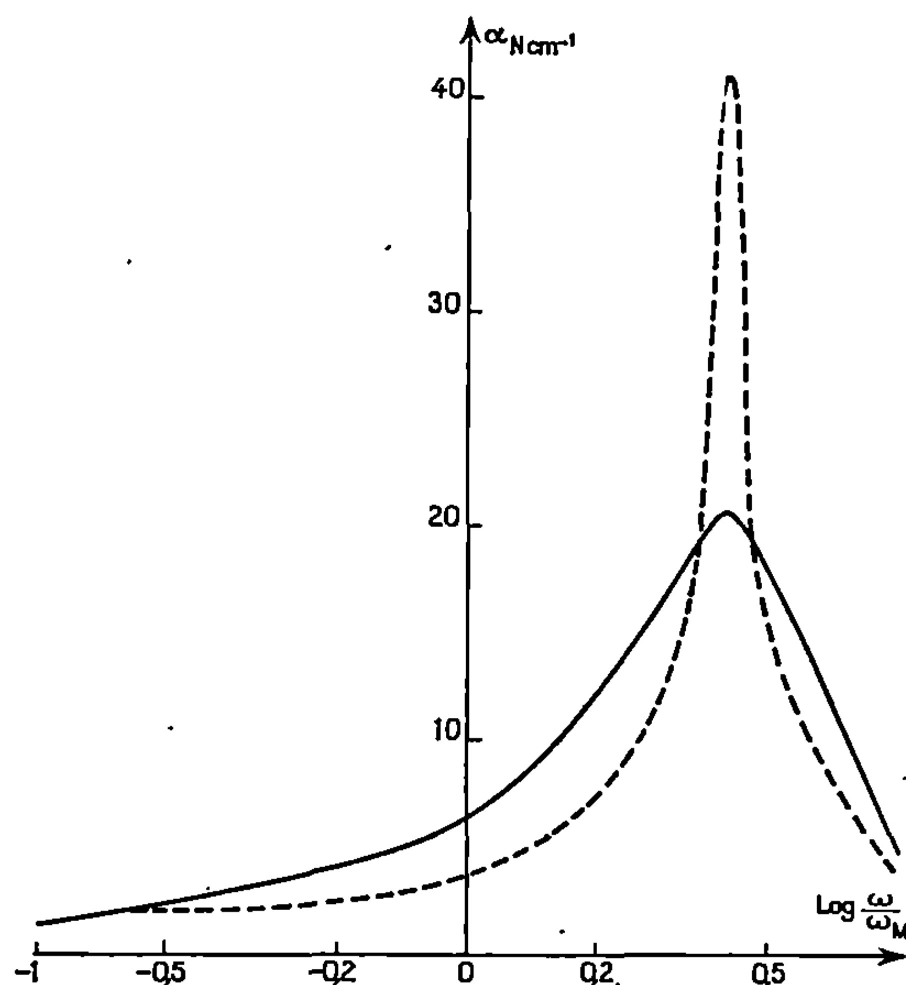


Fig. 2. — $CH_3CN—CCl_4$, $x = 0{,}05$.
——— Courbe expérimentale;
- - - - » théorique.

s'expliciter sous une forme facilement calculable moyennant les hypothèses simplificatrices suivantes :

— La fonction de distribution est étroite

$$\rho(\omega) = \delta(\omega - \omega_0); \tag{2}$$

— $\tau(\omega)$ varie peu en fonction de ω et a pour valeur [(3), (4)] :

$$\tau(\omega) = \tau_0 = \frac{\tau_1}{n}, \tag{3}$$

où τ_1 est le temps de corrélation du moment dipolaire et n le nombre de plus proches molécules voisines de solvant dans le modèle classique de cage (5). Dans ces conditions, on peut déterminer l'aspect général du profil spectral d'un liquide polaire à partir d'une seule donnée expérimentale (soit τ_1, soit ω_0, fréquence correspondant au maximum d'absorption).

Nous avons vérifié ces résultats pour une solution CH_3CN-CCl_4 qui présente en infrarouge lointain une absorption excédentaire importante par rapport à l'absorption prévue par la théorie de Debye.

Nous présentons sur la figure 1 la fonction Log $\varphi(t)$. Celle-ci est une droite aux temps longs, d'ordonnée à l'origine C (3).

La valeur $C = -0,17$ qui en est déduite est en accord avec la valeur théorique $C = -0,16$ obtenue d'après la relation

$$C = 2\frac{\tau_2}{\tau_1} - \frac{1}{n} \tag{4}$$

pour $n = 6$ (τ_2 est le temps de corrélation de la vitesse angulaire).

Le spectre d'absorption α fonction de $\log(\omega/\omega_m)$, est représenté figure 2. La concordance entre courbes théorique et expérimentale est parfaite en gamme hertzienne et l'aspect général du spectre est du même type aux

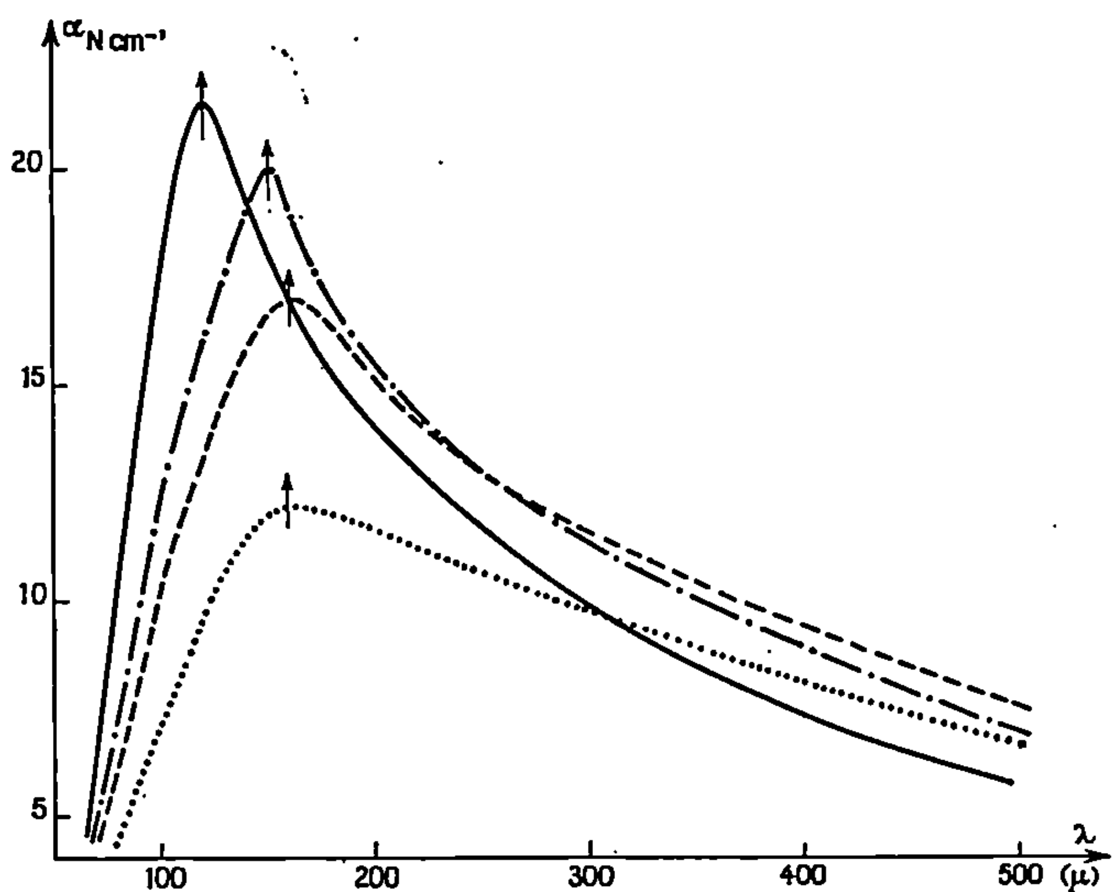


Fig. 3. — $CH_3CN—CCl_4$, $x = 0,05$.

$\alpha = f(\lambda)$.
- ——— T = −30°C;
- — · — T = −15 »
- - - - - T = 25 »
- ...... T = 63 »

fréquences supérieures : mais le maximum de la courbe théorique est le plus aigu. Ceci peut s'expliquer à partir de l'hypothèse simplificatrice sommaire (2). En effet, il est tout à fait plausible que la fréquence ω_0 ne soit pas unique; et que le spectre réel soit plus large que celui prévu théoriquement.

La solution d'acétonitrile a également été étudiée à température variable (*fig.* 3). On constate que ω_0 croît lorsque la température diminue. Cet effet peut s'expliquer à partir du calcul de ω_0 (4) effectué en tenant compte du potentiel intermoléculaire : l'expression théorique de ω_0 résulte de la somme de deux termes dont l'un augmente (terme rotationnel) et l'autre décroît (terme librationnel) avec la température. Il semble que, dans le cas que nous présentons, les effets librationnels soient prépondérants au-dessous de 25°C; aux températures supérieures, les deux effets se compensent.

Ajoutons que nos résultats expérimentaux (*fig.* 3) sont en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs ([6]).

Des travaux ultérieurs menés dans une gamme de température plus importante devraient préciser la validité de nos conclusions.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

([1]) Y. LEROY, E. CONSTANT, C. ABBAR et P. DESPLANQUES, *Adv. in Mol. relax.*, 1, 1967-1968, p. 273.
([2]) C. ABBAR, P. DESPLANQUES et E. CONSTANT (à paraître).
([3]) R. FAUQUEMBERGUE, *Thèse de* 3e *cycle*, novembre 1968.
([4]) P. DESPLANQUES, *Thèse de* 3e *cycle*, janvier 1969.
([5]) J. LENNARD-JONES et A. DEVONSHIRE, *Proc. Roy. Soc.*, A., 163, 1937, p. 53.
([6]) S. KROON, J. VAN DER ELSKEN, *Chem. Phys. Let.*, 1, 1967, p. 285.

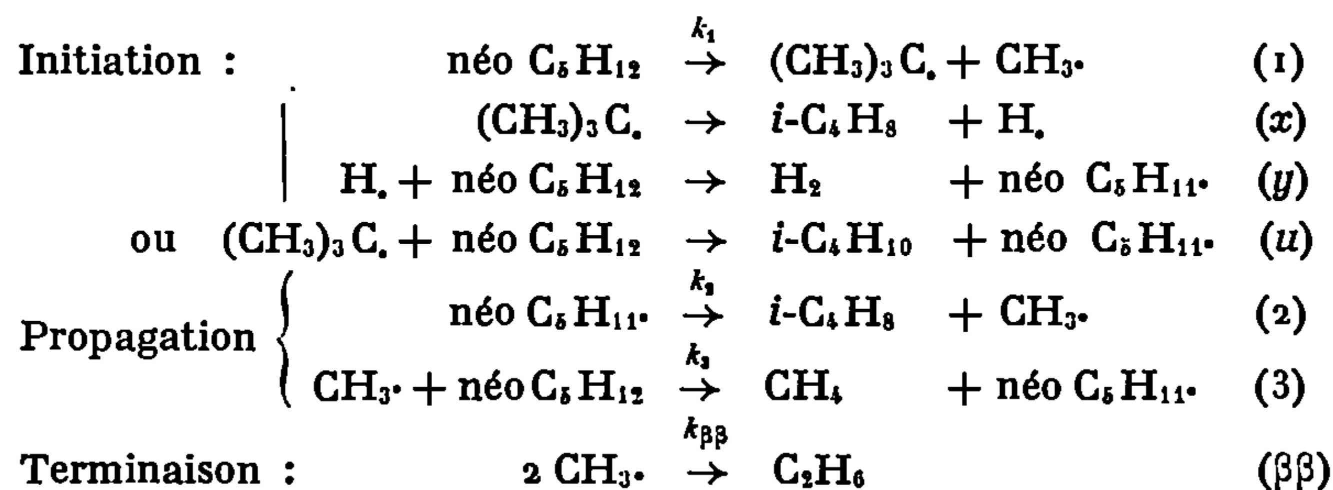
(*Laboratoire de Spectrométrie des Milieux condensés, Faculté des Sciences,* B. P. nº 36, Bâtiment P 3, 59-*Lille, Nord.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la pyrolyse du néopentane à l'instant initial, entre* 450 *et* 800°C. Note (*) de MM. **François Baronnet** et **Michel Niclause**, présentée par M. Maurice Letort.

Taylor, Hutchings et Frech (1969) estiment que les différences entre les caractéristiques cinétiques de la pyrolyse du néopentane entre 650 et 800°C et celles de cette décomposition entre 450 et 550°C sont dues à l'intervention d'effets de parois à basse température.

Nous pensons, au contraire, que ces différences proviennent essentiellement du fait que la longueur de chaînes de la réaction homogène diminue quand la température augmente, de sorte qu'à haute température, la vitesse de décomposition du néopentane tend à devenir égale à la vitesse d'initiation.

1. Pyrolyse a « basse » température (450 a 550°C). — Nous avons montré [(1), (2)] — et ceci a été confirmé tout récemment par Purnell et coll. (3) — qu'*à l'instant initial*, la pyrolyse du néopentane *vers* 500°C peut être essentiellement représentée par le mécanisme *homogène en chaînes « longues »* suivant, déjà suggéré par Engel, Combe, Letort et Niclause (4) :



Initiation :	néo C_5H_{12}	$\xrightarrow{k_1}$	$(CH_3)_3C.$	$+ CH_3\cdot$	(1)
	$(CH_3)_3C.$	$\rightarrow$	i-C_4H_8	$+ H.$	(x)
	$H. +$ néo C_5H_{12}	$\rightarrow$	H_2	$+$ néo $C_5H_{11}\cdot$	(y)
ou	$(CH_3)_3C. +$ néo C_5H_{12}	$\rightarrow$	i-C_4H_{10}	$+$ néo $C_5H_{11}\cdot$	(u)
Propagation	néo $C_5H_{11}\cdot$	$\xrightarrow{k_2}$	i-C_4H_8	$+ CH_3\cdot$	(2)
	$CH_3\cdot +$ néo C_5H_{12}	$\xrightarrow{k_3}$	CH_4	$+$ néo $C_5H_{11}\cdot$	(3)
Terminaison :	$2\,CH_3\cdot$	$\xrightarrow{k_{\beta\beta}}$	C_2H_6		($\beta\beta$)

En accord avec ce mécanisme, l'analyse chromatographique montre que la décomposition thermique du néopentane implique l'équation stœchiométrique *primaire principale* :



(I) $$\text{néo } C_5H_{12} = i\text{-}C_4H_8 + CH_4$$

et deux équations stœchiométriques *primaires mineures* (résultant des processus d'initiation et de terminaison) :



(II) $$2 \text{ néo } C_5H_{12} = 2\, i\text{-}C_4H_8 + H_2 + C_2H_6,$$



(III) $$2 \text{ néo } C_5H_{12} = i\text{-}C_4H_8 + i\text{-}C_4H_{10} + C_2H_6,$$

l'équation (III) étant peu importante devant l'équation (II).

La vitesse initiale de formation du méthane (qui représente très sensiblement celle de consommation du néopentane lorsque les chaînes sont « longues ») peut se calculer à partir du schéma cinétique précédent :

(A) $$-\left[\frac{d(\text{néo } C_5H_{12})}{dt}\right]_0 \simeq \left[\frac{d(CH_4)}{dt}\right]_0 = k_0(\text{néo } C_5H_{12})_0^{\frac{3}{2}}, \qquad \text{avec } k_0 = k_3\left(\frac{k_1}{k_{\beta\beta}}\right)^{\frac{1}{2}}.$$

L'expérience montre [(1) à (4)] que l'ordre initial global est effectivement très voisin de 3/2 (au-delà de 100 torr environ).

Nous avons déterminé les constantes de vitesse d'initiation k_1 [(1), (2)] et globale k_0 (2) :

(B) $$k_1 \simeq 10^{16,8} \exp\left(-\frac{82\,000}{RT}\right) \text{s}^{-1},$$

(C) $$k_0 \simeq 10^{13} \exp\left(-\frac{50\,000}{RT}\right) \text{mole}^{-\frac{1}{2}}.(\text{cm}^3)^{\frac{1}{2}}.\text{s}^{-1}.$$

2. Pyrolyse a « haute » température (650 a 800°C). — Tout récemment, Taylor, Hutchings et Frech (en abrégé : T. H. et F.) (5) ont donné l'expression suivante de la vitesse *globale* de *décomposition homogène* du néopentane *entre* 650 *et* 800°C :

(D) $$-\left[\frac{d\,(\text{néo}\,C_5H_{12})}{dt}\right]_0 \simeq 10^{16,9} \exp\left(-\frac{80\,500}{RT}\right) (\text{néo}\,C_5H_{12})_0 \ \text{mole}.(\text{cm}^3)^{-1}.\text{s}^{-1}.$$

Les caractéristiques cinétiques de la réaction à « haute » température sont donc *très différentes* de celles déterminées vers 500°C : ordre global égal à 1 (au lieu de 3/2) et énergie d'activation globale égale à 80,5 (au lieu de 50) kcal/mole.

De plus, T. H. et F. trouvent qu'à « haute » température, les produits *principaux* sont non seulement l'isobutène et le méthane, mais aussi l'hydrogène et l'éthane.

Les auteurs précités estiment que les différences entre leurs observations à « haute » température et celles faites vers 500°C sont dues à l'intervention, à « basse » température, de processus *hétérogènes* (aux parois du réacteur).

3. Discussion. — L'interprétation de T. H. et F. ne nous paraît pas satisfaisante. En effet, aucun effet de parois n'a été observé dans la pyrolyse du néopentane vers 500°C [(1), (2), (3)].

Nous pensons que les différences entre les résultats obtenus entre 650 et 800°C (5) et ceux obtenus entre 450 et 550°C [(1) à (4)] proviennent essentiellement du fait que *la longueur de chaînes de la réaction*

$$\frac{k_3}{2\,(k_1\,k_{\beta\beta})^{\frac{1}{2}}} (\text{néo}\,C_5H_{12})_0^{\frac{1}{2}}$$

diminue assez rapidement quand la température augmente [comme exp (+ 32 000/RT)].

Le calcul rigoureux de la vitesse initiale globale de *décomposition* du néopentane à partir du mécanisme homogène rappelé au paragraphe 1 conduit à la relation suivante :

(E) $$-\left[\frac{d(\text{néo}\,C_5H_{12})}{dt}\right]_0 = \left[2\,k_1 + k_0\,(\text{néo}\,C_5H_{12})_0^{\frac{1}{2}}\right] (\text{néo}\,C_5H_{12})_0. \ —$$

La comparaison des termes $2k_1$ et k_0 (néo $C_5H_{12})_0^{1/2}$, pour une concentration initiale de néopentane de l'ordre de 10^{-6} mole.$(cm^3)^{-1}$, conduit aux remarques suivantes.

A « basse » température, $2k_1$ est négligeable devant k_0 (néo $C_5H_{12})_0^{1/2}$ (chaînes « longues »), la relation (E) se réduit pratiquement à la relation (A), l'ordre global est très proche de 3/2 et l'énergie d'activation globale de 50 kcal/mole.

A suffisamment « haute » température au contraire, k_0 (néo $C_5H_{12})_0^{1/2}$ devient négligeable devant $2k_1$, la vitesse de décomposition du néopentane tend à devenir égale à la vitesse d'initiation $2k_1$ (néo $C_5H_{12})_0$, de sorte que l'ordre global tend vers 1 et l'énergie d'activation globale vers 82 kcal/mole environ.

On comprend alors qu'à « *haute* » *température*, T. H. et F. [5] aient trouvé un ordre *global* pratiquement égal à 1 et une constante de vitesse *globale* [*cf.* (D)] peu différente de notre évaluation (B) et de celles faites par d'autres auteurs [[3], [6]] de la constante de vitesse k_1 du processus d'*initiation* (1).

Le raccourcissement des chaînes par élévation de température permet aussi de comprendre qu'à « haute » température, l'hydrogène et l'éthane deviennent des produits *principaux* de la réaction [l'équation stœchiométrique (II) n'est plus mineure].

En conclusion, le mécanisme *homogène* proposé permet de rendre compte de la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane dans tout le domaine de température exploré (450-800°C). Les mesures faites entre 450 et 550°C [[1] à [4]] et celles obtenues entre 650 et 800°C [5] correspondent pratiquement à *deux cas limites* de la même expression cinétique générale (E).

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) F. Baronnet, M. Dzierzynski, R. Martin et M. Niclause, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 937.

(2) F. Baronnet, M. Dzierzynski, G. M. Côme, R. Martin et M. Niclause, Communication au *Symposium on Gas Kinetics*, Université de Szeged (Hongrie), 8-11 juillet 1969, p. 73.

(3) M. P. Halstead, R. S. Konar, D. A. Leathard, R. M. Marshall et J. H. Purnell, *Proc. Roy. Soc.*, A, 310, 1969, p. 525.

(4) J. Engel, A. Combe, M. Letort et M. Niclause, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 453.

(5) J. E. Taylor, D. A. Hutchings et K. J. Frech, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 2215.

(6) W. Tsang, *J. Chem. Phys.*, 44, 1966, p. 4282.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
E. R. n° 136 *associée au C. N. R. S.*,
1, *rue Grandville*, 54-*Nancy*,
Meurthe-et-Moselle.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination des activités du chlorure de cuivre dans les mélanges binaires fondus : chlorure de cuivre-chlorure de sodium et chlorure de cuivre-chlorure de potassium.* Note (*) de MM. **Philippe Mirabel** et **Jacky Guion**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'activité du chlorure de cuivre (I) dans les mélanges Cl(Cu-Na) et Cl(Cu-K) a été déterminée par la méthode des piles de concentration pour des températures comprises entre 500 et 700°C.
Les résultats montrent des déviations importantes par rapport à l'idéalité et laissent prévoir des enthalpies libres de mélange fortement négatives.

La méthode des piles de concentration, largement utilisée au laboratoire [(1) à (4)] a été adoptée pour cette étude. Les piles de formation correspondantes n'étant pas envisageables en raison de l'existence de

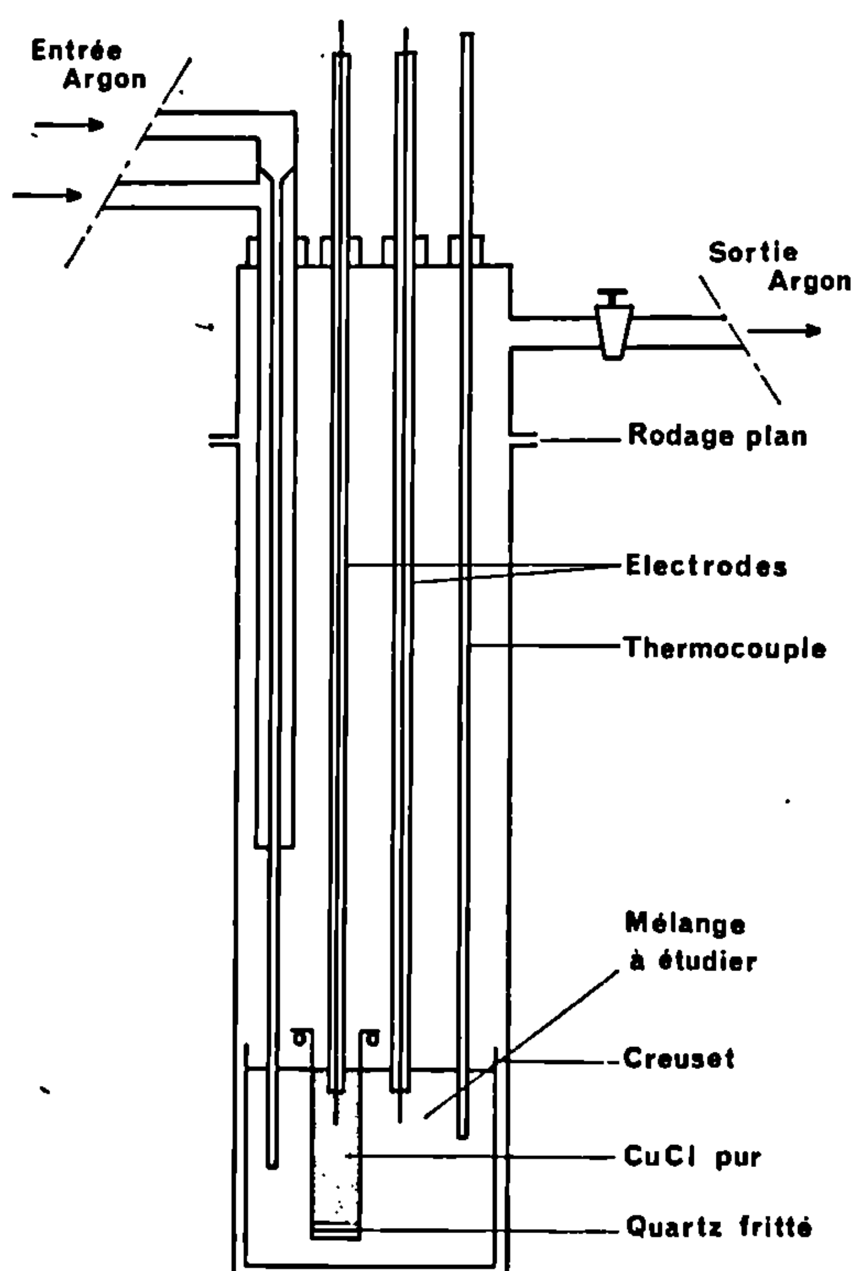


Fig. 1.

deux degrés d'oxydation du cuivre Cu^{+} et Cu^{++}. Le potentiel de jonction a été négligé, ce qui se justifie d'ailleurs pour un grand nombre de systèmes [(5), (6)].

Nous avons formé les piles suivantes :



Cu/CuCl//CuCl, NaCl ou KCl/Cu.

La force électromotrice d'une telle pile étant de la forme :

$$E = -\frac{RT}{F} \operatorname{Ln} a_{CuCl}. \tag{1}$$

Le schéma de la cellule utilisée est donné par la figure 1. La séparation entre les deux compartiments est réalisée par un disque de quartz fritté de faible porosité, dans lequel est précipité un gel de silice. Toutes les expériences sont faites sous atmosphère d'argon, purifiée de toutes traces d'humidité et d'oxygène. La cellule est placée dans un four à double enroulement, qui permet d'obtenir une stabilité en température supérieure

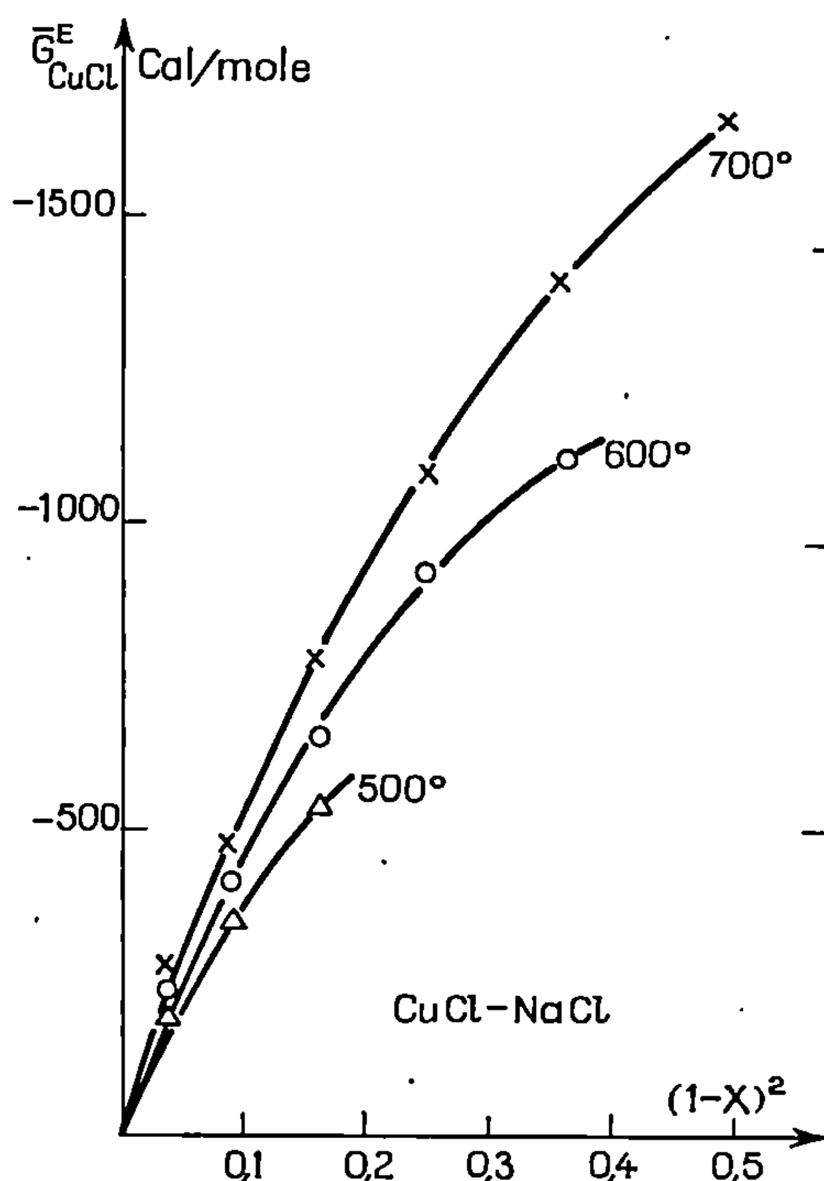


Fig. 2.

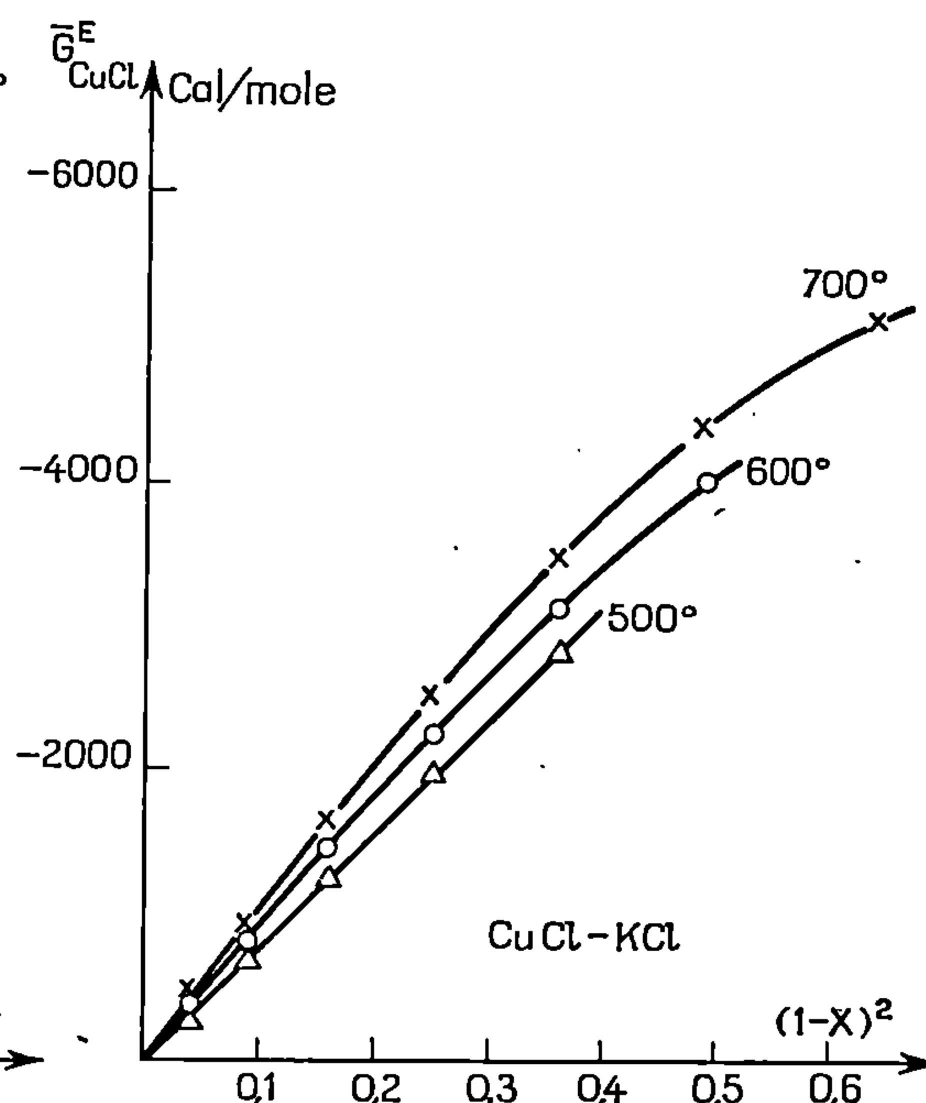


Fig. 3.

à ± 0,5°C dans la cellule. Les mélanges ont été étudiés pour des fractions molaires en CuCl variant de X = 0,9 à 0,3 pour Cl(Cu—Na) et de 0,9 à 0,2 pour Cl(Cu—K).

Pour chaque fraction molaire, les points obtenus traités par la méthode des moindres carrés, se placent sur des droites dont les équations sont données dans le tableau I.

De la relation (1), on tire les activités *a* et les coefficients d'activité *f* de CuCl dans les mélanges à 700°C (tableau II). L'enthalpie libre partielle molaire d'excès $\overline{\Delta G^E}$ pour les températures de 500, 600 et 700°C a été calculée à partir de la relation

$$\overline{\Delta G^E} = RT \operatorname{Ln} f. \tag{2}$$

TABLEAU I.

Fraction molaire en CuCl.	Forces électromotrices (mV).	Domaine de températures (°C).
	Système CuCl-NaCl.	
0,9	$E = 11{,}3 + 26.10^{-3}\,(T - 773)$	500-700
0,8	$E = 22{,}9 + 39.10^{-3}\,(T - 773)$	500-700
0,7	$E = 38{,}5 + 61.10^{-3}\,(T - 773)$	500-700
0,6	$E = 56{,}9 + 98{,}10^{-3}\,(T - 773)$	500-700
0,5	$E = 79{,}4 + 127.10^{-3}\,(T - 773)$	600-700
0,4	$E = 97{,}0 + 201.10^{-3}\,(T - 773)$	600-700
0,3	$E = 172{,}7$	700
	Système CuCl-KCl.	
0,9	$E = 10{,}2 + 21.10^{-3}\,(T - 773)$	500-700
0,8	$E = 28{,}5 + 44.10^{-3}\,(T - 773)$	500-700
0,7	$E = 54{,}0 + 77.10^{-3}\,(T - 773)$	500-700
0,6	$E = 88{,}5 + 130.10^{-3}\,(T - 773)$	500-700
0,5	$E = 133{,}3 + 170.10^{-3}\,(T - 773)$	500-700
0,4	$E = 183{,}5 + 214.10^{-3}\,(T - 773)$	520-700
0,3	$E = 236{,}3 + 269.10^{-3}\,(T - 773)$	600-700
0,2	$E = 293{,}6 + 324.10^{-3}\,(T - 773)$	700-800

TABLEAU II.

Système CuCl-NaCl.

X	0,9.	0,8.	0,7.	0,6.	0,5.	0,4.	0,3.
a	0,820	0,694	0,545	0,401	0,285	0,194	0,127
f	0,911	0,867	0,779	0,668	0,571	0,486	0,424

Système CuCl-KCl.

X	0,9.	0,8.	0,7.	0,6.	0,5.	0,4.	0,3.	0,2.
a	0,842	0,636	0,437	0,255	0,136	0,067	0,031	0,013
f	0,935	0,798	0,625	0,426	0,271	0,168	0,104	0,069

En accord avec les résultats de Baboian et Flengas (7), on observe une variation de $\overline{\Delta G}^{E}$ avec la température, pour une fraction molaire donnée.

Dans les deux systèmes étudiés, les enthalpies libres partielles molaires d'excès $\overline{\Delta G}^{E}$ sont négatives (*fig.* 2 et 3). Comme pour les mélanges à base de chlorure d'argent et de chlorures alcalins, la valeur de $\overline{\Delta G}^{E}$ est liée à la taille du cation, le cation alcalin de plus grand rayon ionique

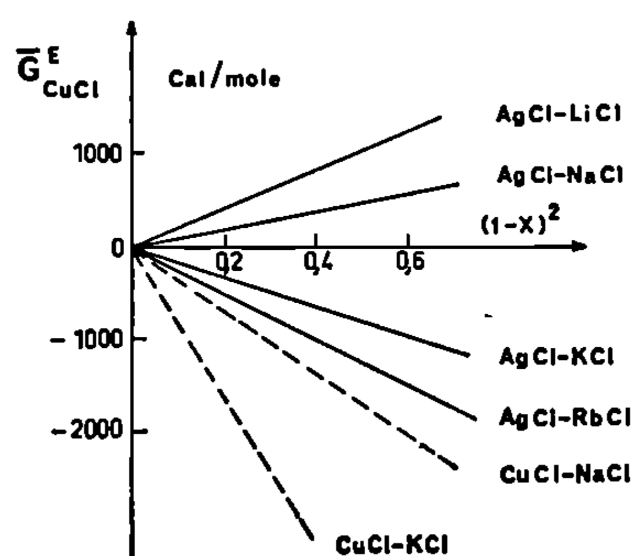


Fig. 4.

donnant des déviations plus élevées. Toutefois. les déviations observées dans les systèmes à base de chlorure de cuivre sont beaucoup plus fortes que celles relatives aux mélanges à base de chlorure d'argent. En particulier, le système (Ag-Na)Cl indique des déviations positives de $\overline{\Delta G^E}$ alors que le système correspondant (Cu-Na)Cl montre des déviation négatives, supérieures même à celles du système (Ag-Rb)Cl (*fig.* 4).

(*) Séance du 21 juillet 1969.

(1) J. Guion, *Thèse*, Strasbourg, juin 1964.
(2) M. Bakes, *Thèse*, Strasbourg, juin 1965.
(3) M. Abraham, *Thèse*, Strasbourg, juin 1963.
(4) Y. Nakamura, *Thèse*, Strasbourg, juillet 1966.
(5) I. G. Murgulescu et O. I. Marchidan, *J. Phys. Chem. Russ.*, 34, 1960, p. 2534.
(6) R. Laity, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 723.
(7) R. Baboian et S. N. Flengas, *Canadian J. Chem.*, 45, 1967, p. 813.

(Laboratoire d'Électrochimie
et de Chimie physique du corps solide,
Faculté des Sciences,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.)*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur un nouveau procédé de dosage protométrique de l'aluminium.* Note (*) de MM. MICHEL PÂRIS et JEAN DELSEY, transmise par M. Georges Champetier.

La méthode proposée consiste à doser l'aluminium par l'ion fluorure dans un milieu hydralcoolique saturé de chlorure de sodium. Le point final du dosage est mis en évidence par une variation brusque de l'acidité du milieu. Le dosage appliqué au cas des bauxites donne entière satisfaction.

Parmi les très nombreux dosages de l'aluminium proposés jusqu'à présent, les méthodes complexométriques utilisant l'acide éthylènediaminetétracétique (EDTA) ou des analogues, jouissent d'une certaine faveur. Le problème de la détermination de l'aluminium en présence d'autres cations est nettement plus difficile à résoudre comme en témoignent les deux publications de Tikhonov [(1), (2)] où est signalée une abondante variété de modes opératoires comportant divers types d'indicateur.

La plupart des méthodes proposées font généralement appel au masquage de certains cations par des agents complexants de structures assez variées, puis au dosage de l'aluminium, souvent en retour, par une solution de zinc, de plomb, de cuivre, de bismuth, etc., à des pH oscillant entre 3,5 et 5,5, c'est-à-dire dans un domaine d'acidité où la constante conditionnelle de l'espèce Al-coordinat est maximale.

Le principal inconvénient de toutes ces méthodes complexométriques réside dans la lenteur avec laquelle se complexe l'aluminium, ce qui nécessite un dosage, soit à chaud, soit par retour, mettant en œuvre de nombreux réactifs peu courants et donc coûteux, sans pour cela améliorer notablement la commodité et la précision du dosage lui-même.

Devant ces difficultés, nous avons pensé qu'il serait intéressant de substituer à l'EDTA, ou à ses dérivés, un réactif susceptible de complexer rapidement, complètement et sélectivement l'aluminium, et de réaliser une détection électrochimique du point final pour éviter toute erreur d'appréciation de la part du manipulateur et toute réaction parasite due à l'emploi d'un indicateur.

L'ion fluorure est connu depuis longtemps comme agent complexant efficace de l'aluminium. Mais la fixation de six ions fluorure par atome d'aluminium en solution aqueuse, se faisant par étapes successives, il est nécessaire d'utiliser un excès de réactif pour former l'ion $(AlF_6)^{3-}$. Par

contre, le milieu hydroalcoolique 50 % saturé de NaCl favorise la formation de cryolithe de sodium, et la réaction



(1) $$Al^{3+} + 6F^- \rightarrow |AlF_6|^{3-}$$

est quantitative. De plus, ce milieu hydroalcoolique renforce la basicité de l'ion fluorure qui se combine aux protons pour former HF peu dissocié. L'addition de NaF à ce milieu amené à pH 2 provoque une augmentation de pH importante permettant de mettre en évidence des ions fluorure libres. Sans entrer en détail dans le mécanisme que nous développerons dans une publication ultérieure, nous avons pu montrer que si l'on ajoute une solution titrée de NaF dans une solution d'aluminium en milieu eau-alcool 50 % saturé de NaCl à un pH compris entre 3 et 3,40, l'acidité demeure constante (variation de moins de 3/100 d'unité pH) pendant toute la durée de la réaction (1). Lorsque la quantité d'ions fluorure dépasse la valeur imposée par la stœchiométrie, le pH varie brusquement et la courbe pH = f (volume NaF) permet, par une extrapolation très facile, de déterminer avec précision le point final du dosage.

Le tableau suivant indique quelques valeurs relatives à un dosage type (V_{NaF}; pH) :

0; 3,13 — 0,420; 3,304 — 0,800; 3,31 — 1,23; 3,32 — 1,66; 3,324 — 207; 3,33 — 2,49; 3,33 — 2,93; 3,33 — 3,34; 3,33 — 3,76; 3,33 — 4,10; 3,33 — 4,20; 3,33 — 4,30; 3,33 — 4,51; 3,33 — 4,61; 3,33 — 4,70; 3,33 — 4,80; 3,33 — 4,82; 3,36 — 4,84; 3,39 — 4,87; 3,43 — 4,89; 3,49 — 4,91; 3,54 — 4,93; 3,58 — 4,97; 3,69.

Un tel dosage présente la particularité très avantageuse de conduire à des résultats corrects même en présence d'un certain nombre d'autres ions métalliques; il suffit en effet souvent de modifier les conditions de pH initial afin que l'aluminium soit complexé le premier. Nous préconisons, en particulier, cette méthode pour doser l'aluminium dans les bauxites : dans ce cas, la prise d'essai de solution, résultant de l'attaque du minerai, est versée dans un milieu hydroalcoolique 50 % saturé de NaCl ajusté à pH 3,20 ± 0,05. Les autres constituants (Fe, Ti, Ca) commencent à interférer pour des teneurs très largement supérieures à celles des bauxites courantes. On a vérifié que ces trois éléments se complexent après l'aluminium, et le point final demeure extrêmement net. Nous avons pu également doser des mélanges Al-Ga, le gallium étant entièrement masqué sous forme de $(GaCl_4)^-$ par NaCl.

Ce type de dosage peut d'ailleurs être étendu à d'autres éléments que l'aluminium pourvu que l'élément à doser donne avec l'ion fluorure un composé bien défini (précipité de fluorure simple ou de fluorure complexe) à cinétique de formation rapide. C'est ainsi que l'on peut réaliser le dosage

des terres rares avec beaucoup plus de facilité et de précision qu'avec l'EDTA.

(*) Séance du 18 août 1969.

(1) V. I. TIKHONOV, *Zhur. Anal. Khim.*, 20, (11), 1965, p. 1219.
(2) V. I. TIKHONOV, *Zhur. Ánal. Khim.*, 21, (7), 1966, p. 834.

(*Faculté des Sciences de Lyon,*
Chaire de Chimie minérale,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69 - *Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Note sur de nouveaux composés* $MLn_4Mo_3O_{16}$ *de type fluorine*. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Faurie** et **Robert Kohlmuller**, présentée par M. Georges Champetier.

La réaction dans l'état solide entre les molybdates Ln_2MoO_6 et $MMoO_4$ dans le rapport 2/1 conduit à des composés $MLn_4Mo_3O_{16}$ de structure du type CaF_2. Cette structure se retrouve lorsqu'un atome de molybdène est remplacé par un atome de tungstène.

Deux études entreprises au laboratoire respectivement sur les systèmes MoO_3-MO (1,2) et MoO_3-Ln_2O_3 nous ont conduits à étudier le système ternaire MoO_3-Ln_2O_3-MO.

Nous avons tout d'abord préparé les molybdates Ln_2MoO_6 où Ln = Y, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb; et les molybdates $MMoO_4$ où M = Cd, Ca, Sr, Pb; par chauffage entre 600 et 1000° des oxydes ou carbonates constituants.

Les phases obtenues cristallisent : pour Ln_2MoO_6 dans des systèmes quadratiques ou monocliniques ([3]); pour $MMoO_4$ dans un système quadratique du type scheelite ([4]).

Les réactions entre Ln_2MoO_6 et $MMoO_4$ dans le rapport 2/1 conduisent : à 950° pour Cd et Pb; à 1250° pour Ca et Sr, à des phases nouvelles $MLn_4Mo_3O_{16}$. Dans le cas où M = Zn, Ni, Cu, Ba les résultats se sont révélés négatifs.

Les phases nouvelles cristallisent toutes dans le système cubique type CaF_2; les spectres de diffraction X présentent des raies de surstructure, ce qui conduit à adopter un paramètre double.

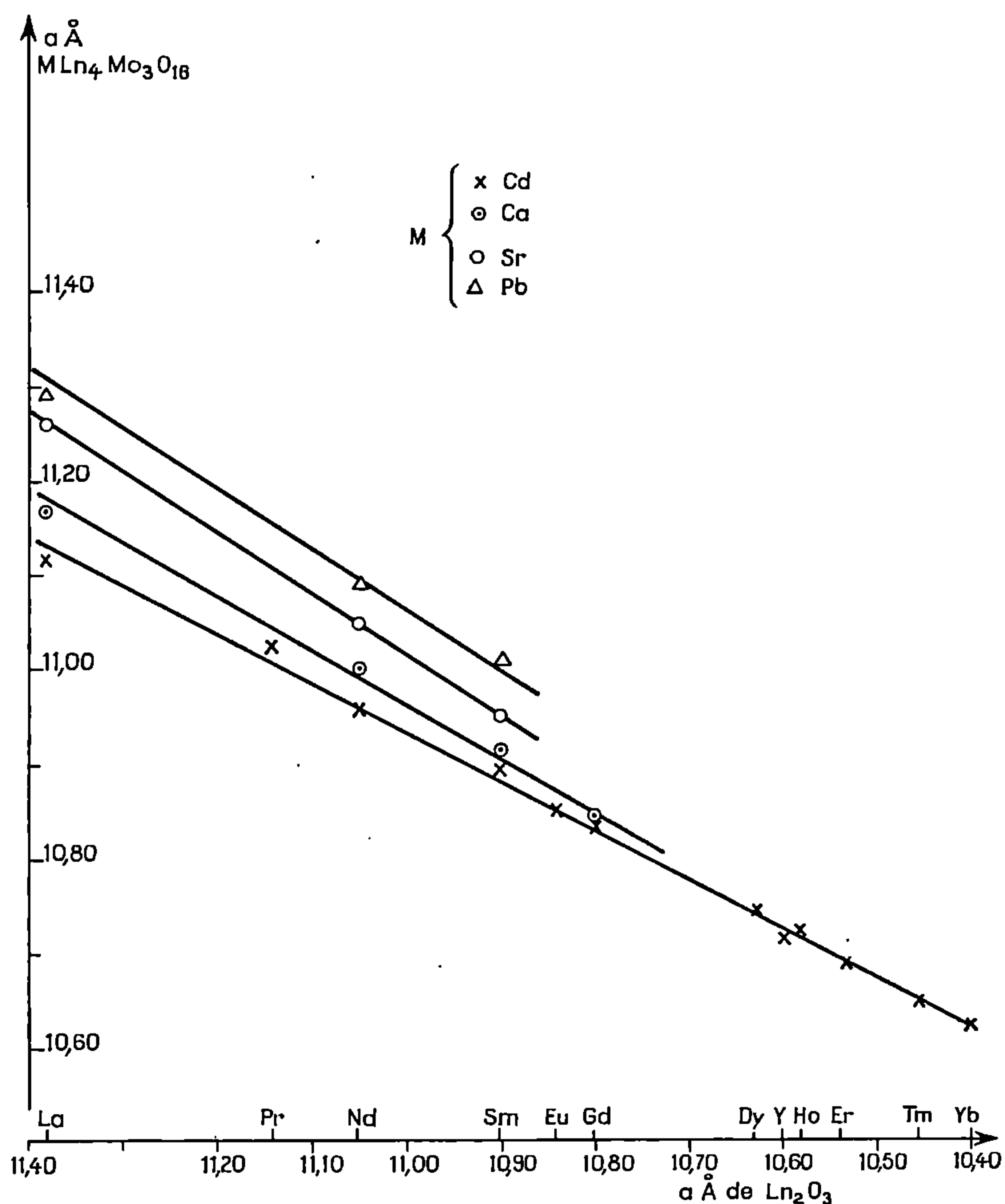
Dans le cas des composés $CdLn_4Mo_3O_{16}$, le paramètre de la maille cubique varie linéairement de $CdLa_4Mo_3O_{16}$ ($a = 11,11$ Å; $d_4^{22} = 5,80$; $Z = 3,96$) à $CdYb_4Mo_3O_{16}$ ($a = 10,62$ Å).

Cette variation linéaire se retrouve également pour M = Ca ($a = 11,17$ Å pour Ln = La; $a = 10,84$ Å pour Ln = Gd). Au-delà du gadolinium, existe un domaine biphasé constitué par les deux molybdates constituants.

Pour les composés $SrLn_4Mo_3O_{16}$ et $PbLn_4Mo_3O_{16}$ les phases cubiques ne s'obtiennent que du lanthane à l'europium, un domaine biphasé s'observant au-delà.

La figure traduit les variations des paramètres observés. Nous avons porté en abscisses les paramètres des phases cubiques des oxydes Ln_2O_3 et en ordonnée ceux des composés $MLn_4Mo_3O_{16}$.

D'autre part, la substitution d'un seul atome de molybdène par un atome de tungstène peut se faire en remplaçant $MMoO_4$ dans la préparation indiquée par le tungstate correspondant MWO_4. Le tungstate doit



être également du type scheelite. Seuls les composés avec Ca, Sr, Pb peuvent être obtenus; le cadmium pour lequel la structure de $CdWO_4$ est monoclinique ne donne donc pas ce type de composé.

Les phases obtenues alors se formulent $MLn_4Mo_2WO_{16}$ (Ln = La, Pr, Nd, Eu). La structure reste du type fluorine.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) R. Kohlmuller et J. P. Faurie, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1751.
(2) R. Kohlmuller et J. P. Faurie, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 11, 1968, p. 4379.
(3) G. Blasse, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, nos 6-7, 1966, p. 1488.
(4) R. W. G. Wyckoff, *Crystal structures*, 2e éd., 3, p. 21.

(*Service de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et décomposition thermique du tellurate de cuivre cristallisé.* Note (*) de M. **Jacques Moret**, transmise par M. Georges Champetier.

Le tellurate de cuivre $TeO_3.CuO$ a été préparé à l'état cristallisé par voie hydrothermale. Son diagramme de poudre et son spectre infrarouge sont donnés. La décomposition thermique de ce composé a été étudiée sous argon et à l'air.

Nos connaissances sur les tellurates de cuivre sont restées limitées [(1) à (6)]. Il nous a paru nécessaire de rechercher l'obtention de phases définies cristallisées. Dans ce but nous avons utilisé la synthèse hydrothermale qui avait déjà permis de préparer une phase cristallisée nouvelle pour l'oxyde tellurique TeO_3B [(7), (8)].

Les réactions ont lieu en tube scellé en or dans des conditions variées (température comprise entre 370 et 500°C, pression dans le domaine de 100 à 500 bars, variation de pH, etc.) en prenant pour réactifs de départ des mélanges convenables de $Te(OH)_6$ ou TeO_3B, SO_4Cu, $5H_2O$ ou CuO, KOH, H_2O et O_2. Nous avons pu isoler ainsi un nouveau composé bien cristallisé, de couleur jaune, pour lequel l'analyse chimique donne

TABLEAU I.

d(Å).	I_r.	d(Å).	I_r.
5,1629	40	2,2640	10
4,7918	1	2,1493	10
3,7353	1	2,1396	10
3,5869	5	1,8294	1
3,3882	100	1,7885	25
3,3731	80	1,7558	10
3,1291	1	1,7384	25
2,9434	25	1,7226	1
2,9377	30	1,7107	15
2,7525	5	1,7042	15
2,6542	10	1,6931	30
2,5843	40	1,6879	20
2,5404	1	1,6845	20
2,4845	30	1,6658	1
2,4792	30	1,6515	1
2,4274	30	1,5823	1
2,3539	25	1,5498	10

TABLEAU II.

Nombre d'ondes (cm^{-1})	420.	435.	468.	516.	535.	568.	655.	706.	732.	746.
Intensité	(*)	f	f	F	F	F	f	F	TF	TF

(*) Léger épaulement.

la composition $TeO_3.CuO$ et dont nous présentons les caractéristiques X (rayonnement K_{α_1} du cuivre) et infrarouge pour le domaine 4000-400 cm^{-1} dans les tableaux I et II.

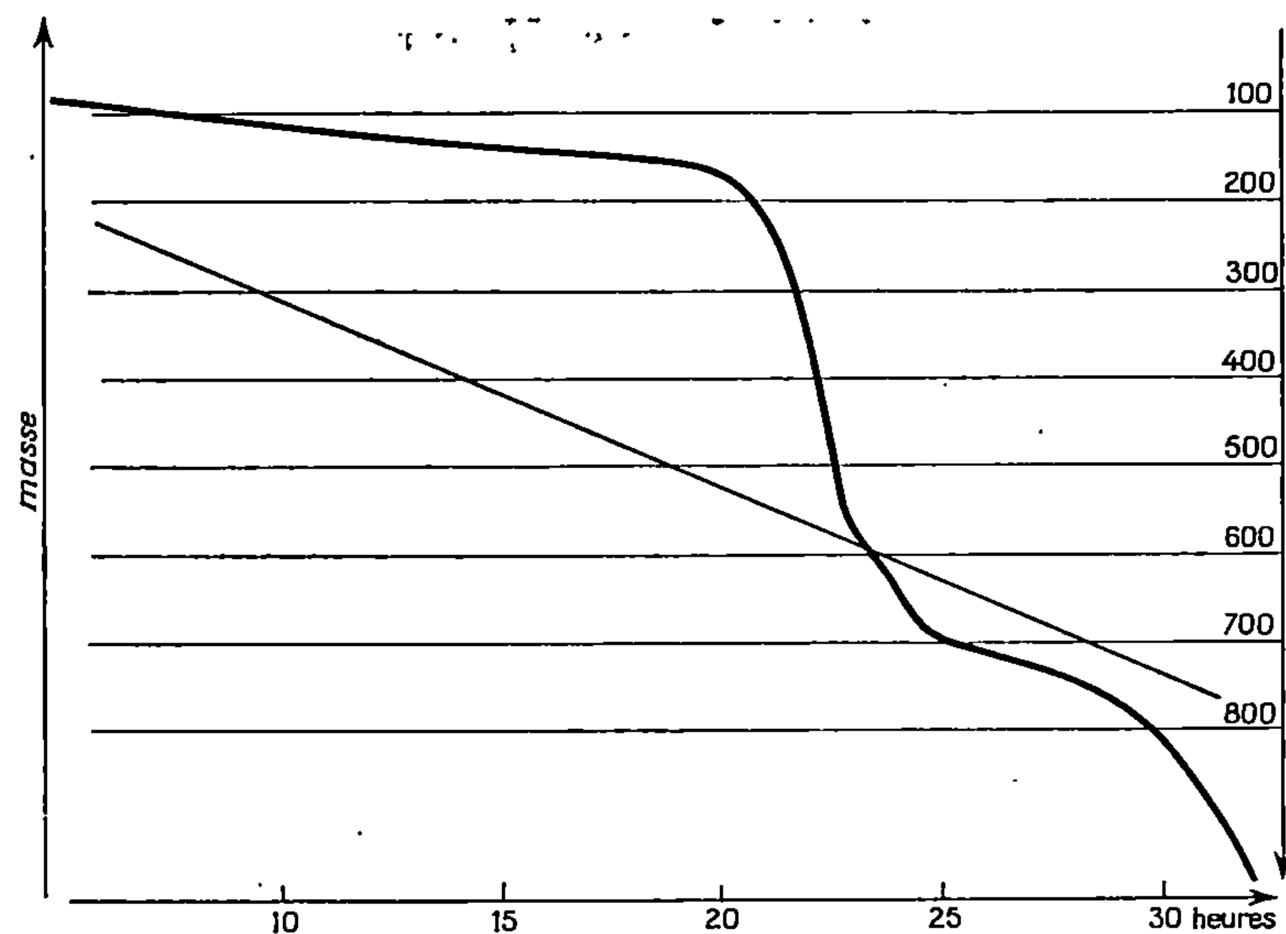


Fig. 1.

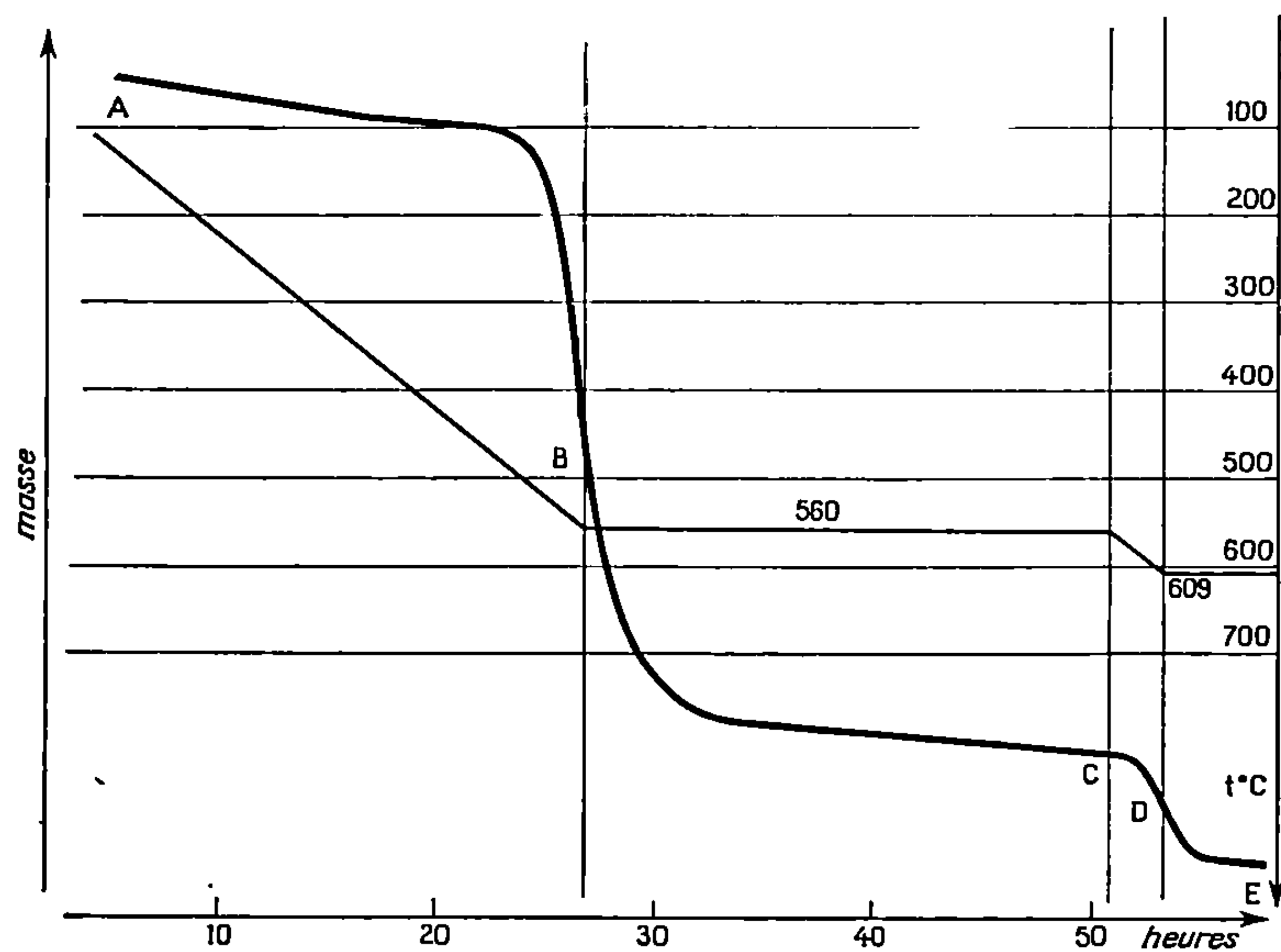


Fig. 2.

La dégradation thermique de cette combinaison a été étudiée à l'aide d'une thermobalance (« Adamel » type CT 59) sous courant d'argon soit en régime de chauffe continu avec une vitesse de 20°C/h, soit dans des conditions isothermes pour mieux délimiter les pseudo-paliers apparus en régime continu. Les figures 1 et 2 représentent les thermogrammes obtenus dans les deux types d'essais.

La figure 1 montre que le tellurate de cuivre est stable sous argon jusqu'à 490°C. Lors de la première chauffe on constate une perte de poids progressive de l'ordre de 0,2 %. A partir de 500°C le produit se décompose avec dégagement d'oxygène. La courbe montre alors un pseudo-palier vers 600°C puis la décomposition se poursuit. Un nouveau pseudo-palier se manifeste vers 660°C avant qu'une nouvelle décomposition ne conduise à un mélange de cuivre et d'oxydes Cu_2O et CuO.

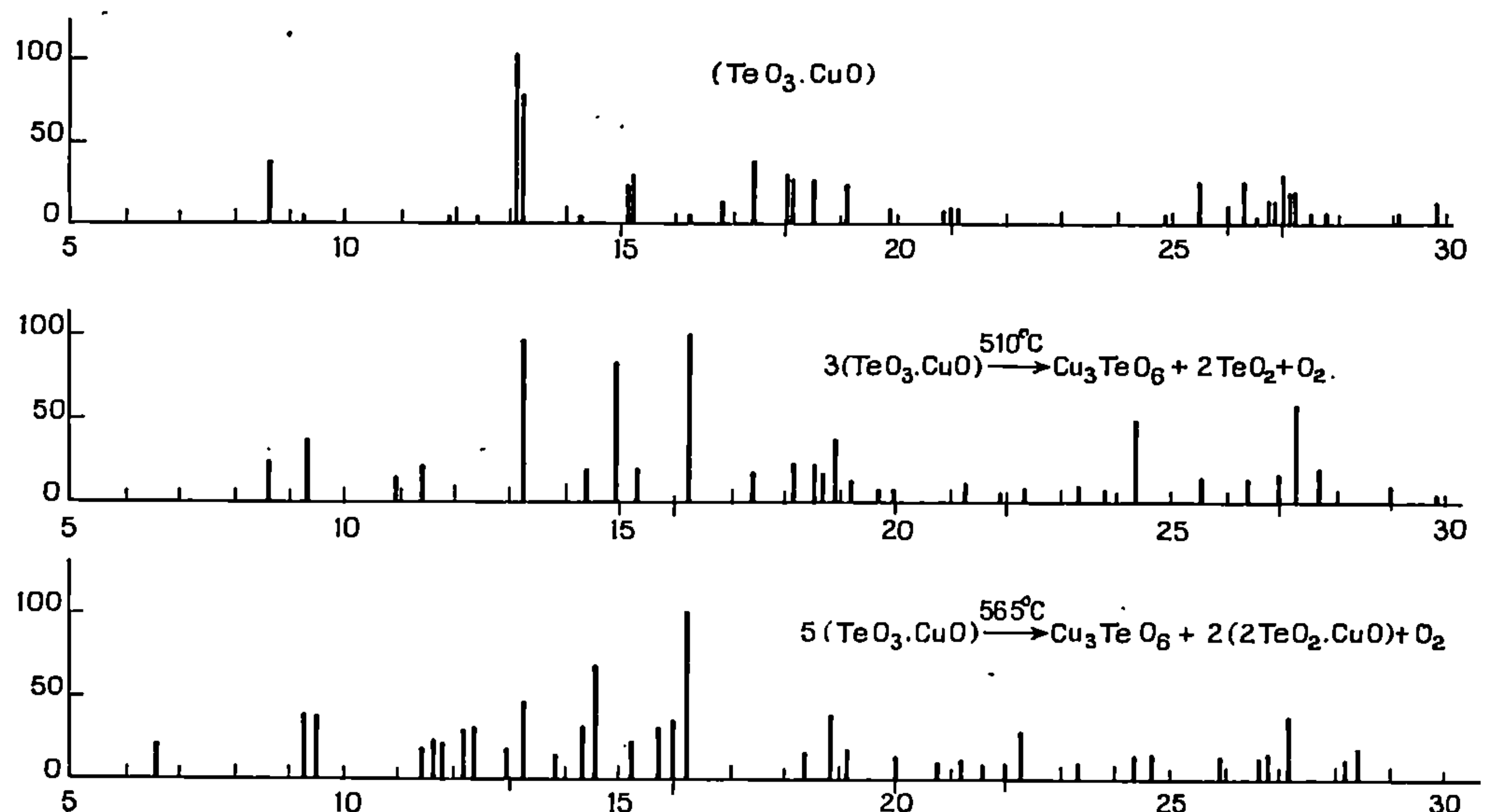


Fig. 3.

Pour des chauffes isothermes à 560 et 610°C nous avons pu préciser les deux pseudo-paliers précédents (*fig.* 2). La figure 3 schématise les diffractogrammes des mélanges solides correspondants. A 590°C le mélange solide est constitué de deux phases, TeO_6Cu_3 cubique et TeO_2, et la variation de poids correspond sensiblement à la réaction



$$15(TeO_3.CuO) \rightarrow 5TeO_6Cu_3 + 10TeO_2 + 5O_2\nearrow$$

Lorsqu'on passe à 610°C on retrouve de la phase cubique mais l'oxyde TeO_2 a disparu au bénéfice de la phase monoclinique $2TeO_2$, CuO. Le bilan pondéral pour le deuxième palier correspond à la réaction



$$5TeO_6Cu_3 + 10TeO_2 \rightarrow 3TeO_6Cu_3 + 6(2TeO_2.CuO) + O_2\nearrow$$

Une étude par ATD du tellurate TeO_3, CuO a confirmé ces résultats et montré que le composé $2TeO_2.CuO$ formé dans la deuxième réaction de dégradation fondait vers 650°C.

L'étude de cette décomposition à l'air donne les mêmes résultats avec des températures de dégradation plus élevées à partir de la deuxième réaction.

(*) Séance du 21 juillet 1969.

(1) J.-J. BERZÉLIUS, *Pogg. Ann.*, 32, 1834, p. 577-627 et 596; *Ann. Chim. Phys.*, 2e série, 58, 1835, p. 225-281 et 246.
(2) E. B. HUTCHINS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 27, 1905, p. 1157-1183 et 1181.
(3) E. MONTIGNIE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1946, p. 174-175.
(4) G. JANDER et F. KIENBAUM, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 316, 1962, p. 41-53.
(5) G. BAYER, *Z. Krist.*, 124, 1967, p. 131-135.
(6) A. HOSTACHY et J. COING-BOYAT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1435.
(7) M. MAURIN et J. MORET, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 22.
(8) J. MORET et M. MAURIN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 708.

(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE ORGANIQUE. — N-bis(*triméthylsilyl*)*aminocycloheptatriènes : synthèses, structure, isomérisation thermique.* Note (*) de M. **Bernard Martel** et Mlle **Eliane Aly**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Deux modes de synthèse du N-bis(triméthylsilyl)amino-7 cycloheptatriène sont décrits. Ce composé se transforme par chauffage en ses isomères substitués en position 1, 2 et 3.

La réaction du N-bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (I) avec le dichlorométhane a déjà été rapportée antérieurement ([1]). Toutefois cette étude, qualitative, réalisée dans des conditions opératoires qui n'ont pas été précisées par les auteurs, ne leur a pas permis d'élucider cette réaction.

Nous avons repris cette étude, dans le cadre des travaux entrepris dans notre laboratoire sur la réactivité de (I).

L'action d'un dérivé organométallique sur le dichlorométhane conduisant à des intermédiaires carbénoïdes instables, il nous a paru nécessaire d'effectuer cette réaction en présence de substrats susceptibles de fixer de tels intermédiaires (oléfines, composés aromatiques, phosphines).

La présente Note a pour objet de décrire la structure et le comportement thermique des produits obtenus par action de (I) sur le dichlorométhane en présence de benzène.

Cette réaction effectuée à 0°C conduit à l'hexaméthyldisilazane, au chlorure de sodium et à un produit de formule brute $C_{13}H_{25}NSi_2$ (II) (Rdt 50 %; $É_3$ 95-96°).

En l'absence de benzène, (II) ne se forme pas.

L'étude du spectre infrarouge ayant montré que (II) possède un groupement $N[Si(CH_3)_3]_2$, la détermination de la structure de (II) se limite à celle du radical C_7H_7 lié à l'atome d'azote.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire de (II) présente les caractéristiques suivantes :

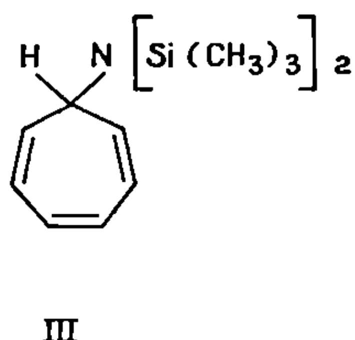
(*a*) trois multiplets à $\tau = 3{,}53$, $4{,}09$ et $4{,}73.10^{-6}$;

(*b*) un multiplet à $\tau = 6{,}87.10^{-6}$;

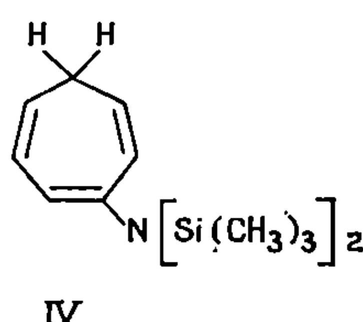
(*c*) un triplet à $\tau = 7{,}80.10^{-6}$ (J = 7,0 c/s);

(*d*) deux singulets intenses à $\tau = 9{,}88$ et $9{,}90.10^{-6}$.

On interprète aisément ce spectre en admettant l'existence de deux composés (III) et (IV) de structure cycloheptatriénique.



III

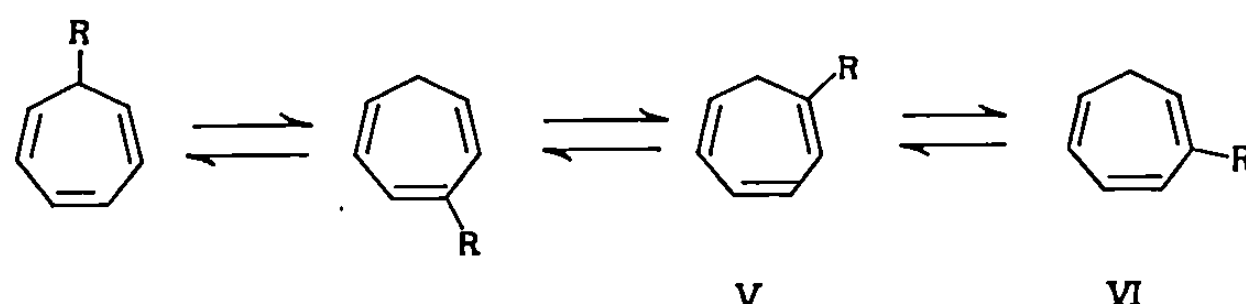


IV

Nous attribuons les signaux (*a*) aux trois groupes de protons éthyléniques en position 1,6, 2,5 et 3,4; le signal (*b*) au proton en position 7 dans (III) et le signal (*c*) aux protons en position 7 dans (IV) (dans le cycloheptatriène $\tau H_7 = 7{,}84.10^{-6}$ ([2a])). Les pics (*d*) sont dus aux groupements $N[Si(CH_3)_3]_2$.

La structure cycloheptatriénique de ces dérivés est confirmée par recoupement de structure. En effet, nous avons également synthétisé (II) par action du tétrafluoroborate de tropylium sur le N-bis(triméthylsilyl) amidure de sodium (Rdt 30 %).

Le composé (IV) résulte de la transformation thermique de (III) par transfert 1,5 d'hydrogène. Cette réaction a suscité, depuis 1963, de nombreux travaux ([3]) qui ont montré que ce transfert s'effectue par étapes selon le schéma suivant :



Notons que d'après le spectre R. M. N. du mélange étudié, celui-ci pourrait renfermer les composés (III) et (IV) ou bien (VI). Si l'on admet, dans le cas envisagé un schéma du type précédent, on peut affirmer que ce mélange est, en fait, constitué des composés (III) et (IV). Il permet d'évaluer le pourcentage de (III) (50-70 % suivant les essais).

D'autre part, le spectre R. M. N. du produit brut, obtenu en fin de réaction, ne présente pas de signaux à $\tau = 7{,}80.10^{-6}$. Ceci montre que le transfert d'hydrogène responsable de la transformation (III) → (IV) s'effectue lors de la distillation.

Par ailleurs, un chauffage de ce mélange, effectué dans un temps suffisamment prolongé pour que l'équilibre s'établisse entre les différents isomères cycloheptatriéniques attendus, doit entraîner une modification importante de la composition du mélange. Nous avons en effet constaté qu'après un chauffage de (II) à 210°C pendant 2 h, le spectre R. M. N. du mélange obtenu présente à $\tau = 7{,}68.10^{-6}$ un doublet intense caractéristique des protons en position 7 de l'isomère (V) ($R = N[Si(CH_3)_3]_2$) superposé à un triplet de faible intensité à $\tau = 7{,}80.10^{-6}$. Ce spectre ne présente plus de signal à $\tau = 6{,}87.10^{-6}$.

Ce résultat montre qu'après chauffage (210°C, 2 h) (V) est le constituant principal du mélange qui renferme en outre (IV), peut-être (VI), mais plus de composé (III).

Ces constatations sont en parfait accord avec les observations antérieures et permettent d'établir l'ordre de stabilité décroissant des différents N-bis(triméthylsilyl)aminocycloheptatriènes isomères :



(V) > (IV), (VI) > (III).

Nous poursuivons ce travail avec des composés benzéniques mono et disubstitués. Nous envisageons également le comportement photochimique du N-bis(triméthylsilyl) amino-7-cycloheptatriène. Le mécanisme de formation de ce dernier composé à partir du benzène est rapporté dans une deuxième Note.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) U. WANNAGAT, H. KUCKERTZ, C. KRÜGER et J. PUMP, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 333, 1964, p. 54.

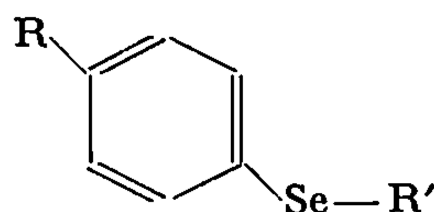
(2) (*a*) A. P. TER BORG, H. KLOOSTERZIEL et N. VAN MEURS, *Rec. Trav. chim.*, 82, 1963, p. 717. — (*b*) A. P. TER BORG et H. KLOOSTERZIEL, *Rec. Trav. chim.*, 82, 1963, p. 741 et 1189; 84, 1965, p. 245. — (*c*) A. P. TER BORG, E. RAZENBERG et H. KLOOSTERZIEL, *Rec. Trav. chim.*, 84, 1965, p. 1230. — (*d*) K. W. EGGER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3688; 90, 1968, p. 1; 90, 1968, p. 6. — (*e*) A. P. TER BORG et H. KLOOSTERZIEL, *Rec. Trav. chim.*, 88 (3), 1969, p. 266.

(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire
des Composés organiques du Silicium
et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences
de Bordeaux,
351, cours de la Libération,
33-Talence, Gironde.)

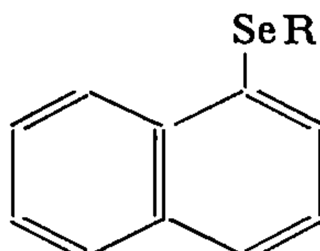
CHIMIE ORGANIQUE. — *Hétérocycles séléniés : contribution à l'étude de la cyclisation des acides γ-(arylséléno) butyriques.* Note (*) de MM. NORBERT BELLINGER, PAUL CAGNIANT et MARC RENSON, présentée par M. Georges Champetier.

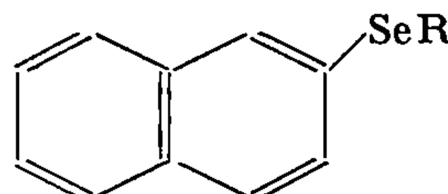
Les auteurs étudient la cyclisation, au moyen du PPA, de quelques acides γ-(arylséléno) butyriques, dont le rendement optimal ne dépasse pas 15 %. Les cétones séléniées heptacycliques obtenues ont été caractérisées et quelques-unes réduites au moyen de la technique de Wolff-Kishner en tétrahydrosélépinnes polycycliques attendues; la synthèse de l'homosélénochromanne a pu être ainsi réalisée pour la première fois.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons montré que la cyclisation des acides β-(naphtyl-1 et -2 séléno) propioniques se faisait avec d'assez bons rendements. Nous avons étendu cette étude aux acides γ-(arylséléno) butyriques des séries benzénique et naphtalénique dont le premier terme l'acide γ-(phénylséléno) butyrique avait déjà été cyclisé en homosélénochromannone, avec 14 % de rendement, par l'un de nous ([2]). Dans la présente Note nous étudions la préparation et la cyclisation au moyen de l'acide polyphosphorique des acides suivants : γ-(phénylséléno) butyrique (II), γ-(méthyl-4 phénylséléno) butyrique (IV), γ-(tertiobutyl-4 phénylséléno) butyrique (VI), γ-(bromo-4 phénylséléno) butyrique (VIII) et γ-(naphtyl-1 et -2 séléno) butyriques (X) et (XII). Tous ces acides ont été préparés par condensation des sélénophénols et sélénonaphtols correspondants, sodés au sein de l'alcool absolu, avec l'ester éthylique de l'acide bromo-4 butyrique. Les esters (I), (III), (V), (VII), (IX) et (XI) ont été ainsi obtenus avec 80-90 % de rendement et saponifiés ensuite en les acides correspondants.



(I) $R = H$, $R' = (CH_2)_3COOC_2H_5$
(II) $R = H$, $R' = (CH_2)_3COOH$
(III) $R = CH_3$, $R' = (CH_2)_3COOC_2H_5$
(IV) $R = CH_3$, $R' = (CH_2)_3COOH$
(V) $R = {}^{t}C_4H_9$, $R' = (CH_2)_3COOC_2H_5$
(VI) $R = {}^{t}C_4H_9$, $R' = (CH_2)_3COOH$
(VII) $R = Br$, $R' = (CH_2)_3COOC_2H_5$
(VIII) $R = Br$, $R' = (CH_2)_3COOH$

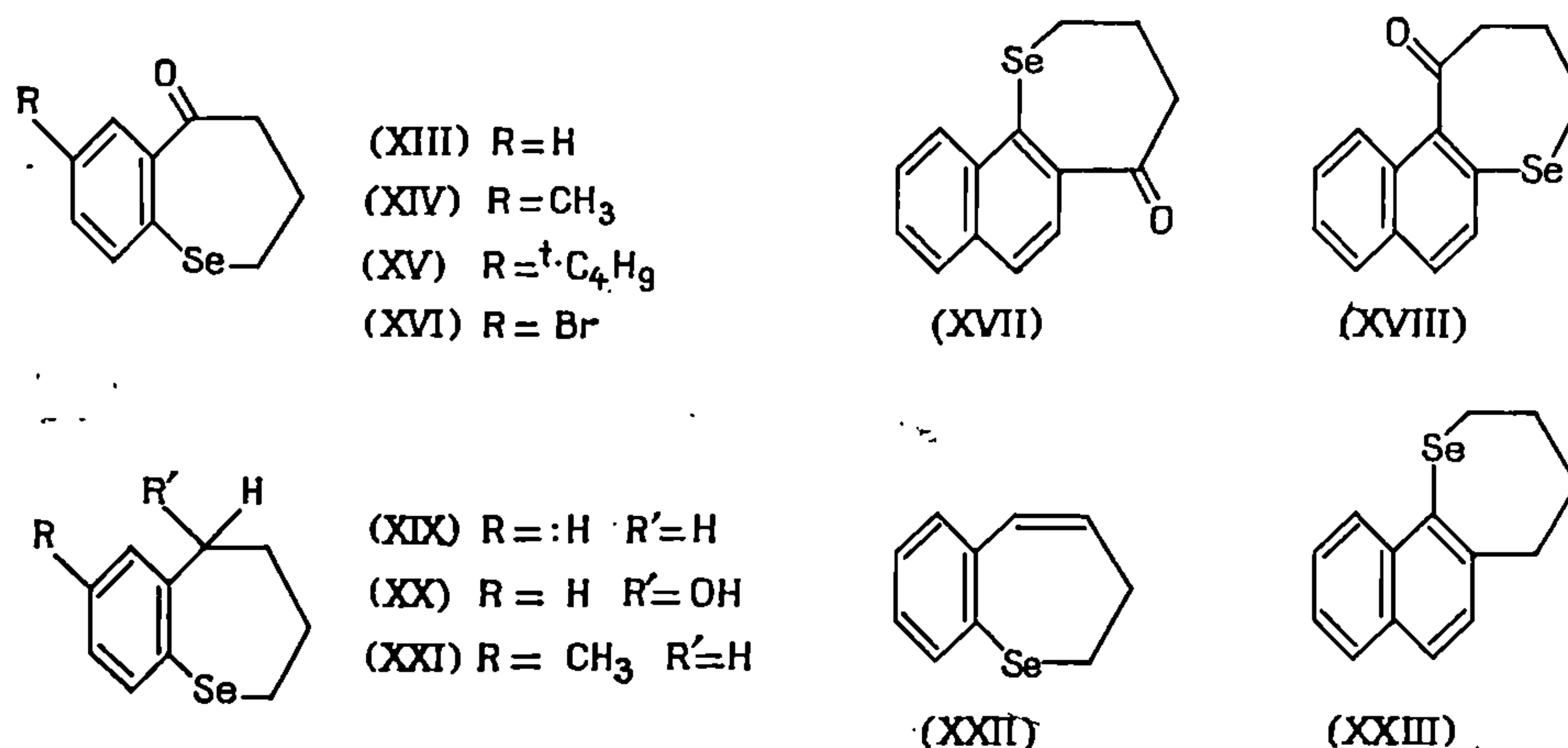




(IX) $R = (CH_2)_3COOC_2H_5$
(X) $R' = (CH_2)_3COOH$
(XI) $R = (CH_2)_3COOC_2H_5$
(XII) $R = (CH_2)_3COOH$

La cyclisation des acides, effectuée au moyen de l'acide polyphosphorique (10 fois la quantité de l'acide et chauffage 1 h à 90-95°), donne lieu

à une résinification importante. La faible quantité de cétone séléniée obtenue a été purifiée par distillation et séparée par chromatographie sur colonne d'alumine du diaryldiséléniure concurremment formé (outre le diphényldiséléniure bien connu nous avons identifié les diméthyl-4.4', ditertiobutyl-4.4', dibromo-4.4' diphényldiséléniures et le dinaphtyl-2.2' diséléniure) (7).



Outre l'oxo-5 tétra hydro-2.3.4.5 benzo-1 sélénépinne ou homosélénochromanonne (XIII) (2) nous avons isolé les méthyl-7 (XIV), tertiobutyl-7 (XV) et bromo-7 (XVI) homosélénochromannones, l'oxo-5 tétrahydro-2.3.4.5 naphto-[1.2-*b*] sélénépinne (XVII) et l'oxo-1 tétrahydro-1.2.3.4 naphto-[2.1-*b*] sélénépinne (XVIII).

La technique de Wolff-Kishner appliquée aux cétones (XIII), (XIV) et (XVII) conduit aux séléniures (XIX), (XXI) et (XXIII). La réduction ($NaBH_4$) de la cétone (XIII) conduit au composé hydroxylé (XX), déshydraté par une goutte de PPA (3) en homosélénochromène (XXII).

Description des corps nouveaux obtenus :

(I) $C_{12}H_{16}O_2Se$, $É_{17}$ 186°, huile incolore réfringente, d_4^{20} 1,281, n_D^{20} 1,5512.

(II) $C_{10}H_{12}O_2Se$, $É_3$ 195°, F 65° (F 68°) (2); amide correspondant $C_{10}H_{13}OSeN$, paillettes nacrées incolores (benzène-éther de pétrole), F 76°,5.

(III) $C_{13}H_{18}O_2Se$, $É_{18}$ 192°, liquide réfringent, d_4^{20} 1,248, n_D^{20} 1,5475.

(IV) $C_{11}H_{14}O_2Se$, $É_3$ 205°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 75°,5; amide correspondant $C_{11}H_{15}OSeN$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 104°.

(V) $C_{16}H_{24}O_2Se$, $É_{17}$ 205,5-206°, huile réfringente jaune pâle, d_4^{20} 1,184, n_D^{20} 1,5367.

(VI) $C_{14}H_{20}O_2Se$, $É_{18}$ 226-227°, paillettes incolores (éther de pétrole), F 75°; amide correspondant $C_{14}H_{21}OSeN$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 76°,5.

(VII) $C_{12}H_{15}O_2SeBr$, $É_3$ 186°, huile jaune pâle réfringente, n_D^{20} 1,5770.

(VIII) $C_{10}H_{11}O_2SeBr$, $É_3$ 212°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 95°,5; amide correspondant $C_{10}H_{12}OSeBrN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 135°.

(IX) $C_{16}H_{18}O_2Se$, $É_{17}$ 231°, huile jaune pâle réfringente, d_4^{20} 1,307, n_D^{20} 1,6055.

(X) $C_{14}H_{14}O_2Se$, $É_{24}$ 232°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 62°,5; amide correspondant $C_{14}H_{15}OSeN$, aiguilles incolores (benzène-éther de pétrole), F 81°.

(XI) $C_{16}H_{18}O_2Se$, $É_{18}$ 236°,5, huile jaune pâle réfringente, d_4^{20} 1,307, n_D^{20} 1,6129.

(XII) $C_{14}H_{14}O_2Se$, $É_3$ 238-240°, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 74°; amide correspondant $C_{14}H_{15}OSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 135°.

(XIII) $C_{10}H_{10}OSe$, $É_{12}$ 185-190°, obtenue sous la forme d'une huile jaune ([2]) cristallisant (après chromatographie) sous forme de paillettes incolores (éther de pétrole), F 33°,5; oxime $C_{10}H_{11}OSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 114°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, $C_{16}H_{14}O_4SeN_4$, cristaux orangés (alcool-benzène), F_{inst} 256° (F 239°) ([3]).

(XIV) $C_{11}H_{12}OSeN$, $É_{18}$ 196°, huile jaune pâle réfringente, d_4^{20} 1,307, n_4^{20} 1,6055; oxime $C_{11}H_{13}OSeN$, cristaux jaune pâle (benzène-éther de pétrole), F 138°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{17}H_{16}O_4SeN_4$, paillettes rouge orangé (benzène-alcool), F_{inst} 249°.

(XV) $C_{14}H_{18}OSe$, $É_{17}$ 170-195°, huile obtenue en mélange avec son produit de clivage, la cétone (XIII) [phénomène analogue à celui observé en série sulfurée ([4])]. Après purification par chromatographie la cétone (XV) est obtenue pure avec 3 % de rendement, paillettes incolores (alcool aqueux), F 57°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{20}H_{22}O_4SeN_4$, paillettes rouge orangé (benzène-alcool), F_{inst} 257°.

(XVI) $C_{10}H_9OSeBr$, $É_3$ 165°, huile rouge, obtenue avec son produit de clivage la cétone (XIII) ([4]). Rdt 1,5 % après purification par chromatographie, longues aiguilles incolores (éther de pétrole), F 32°; dinitro-2.4 phényl-hydrazone de cette cétone $C_{16}H_{13}O_4N_4SeBr$, cristaux rouge orangé (benzène-alcool), F_{inst} 250°.

(XVII) $C_{14}H_{12}OSe$, $É_3$ 210°, huile jaune foncé ne cristallisant pas après chromatographie (obtenue avec 4 % de rendement seulement), $n_D^{20°} > 1,700$.

(XVIII) $C_{14}H_{12}OSe$, obtenue avec 8 % de rendement au moyen de la technique de Truce et Toren ([5]), $É_3$ 209-211°, paillettes jaune pâle (alcool), F 88°,5; oxime $C_{14}H_{13}OSeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 174°; dinitro-2.4 phénylhydrazone $C_{20}H_{16}O_4SeN_4$, paillettes rouges (benzène-alcool) F_{inst} 240°,5.

(XIX) $C_{10}H_{12}Se$, homosélénochromanne (par réduction de Clemmensen-Martin ([2]) ou par Wolff-Kishner), $É_{17}$ 146°, d_4^{20} 1,352, n_D^{20} 1,615; liquide incolore réfringent d'odeur analogue à celle de l'homothiochromanne ([6]).

(XX) $C_{10}H_{12}OSe$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 72°; phényluréthanne $C_{17}H_{17}O_2SeN$, paillettes incolores (benzène-éther de pétrole), F 125°,5.

(XXI) $C_{11}H_{14}Se$, $É_{18}$ 174-175°, n_D^{20} 1,5913, liquide jaune pâle réfringent.

(XXII) $C_{10}H_{10}Se$, $É_{7,3}$ 146°, d_4^{20} 1,427, n_D^{20} 1,6620, liquide incolore réfringent assez stable.

(XXIII) $C_{14}H_{14}Se$, $É_{2,5}$ 185°, huile jaune pâle, paillettes incolores (éther de pétrole), F 69°; picrate $C_{20}H_{17}O_7SeN_3$, paillettes rouge brique (alcool absolu), F 63°.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

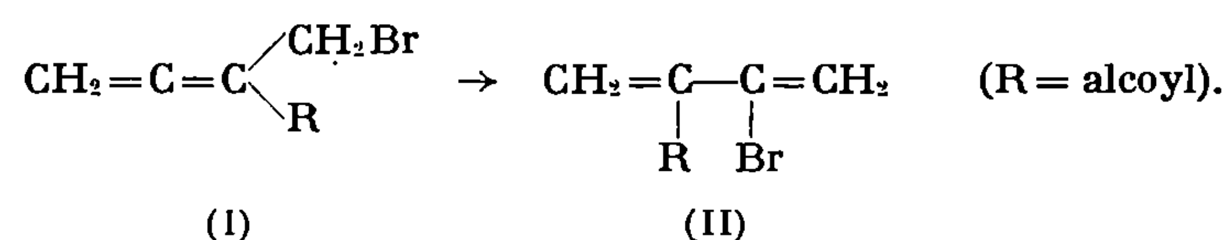
(1) N. Bellinger et P. Cagniant, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1385.
(2) M. Renson, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 73, 1964, p. 483.
(3) P. Cagniant et J. Trierweiler, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 596.
(4) P. Cagniant et D. Cagniant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3674.
(5) W. E. Truce et G. A. Toren, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 698.
(6) P. Cagniant et A. Deluzarche, *Comptes rendus*, 223, 1946, p. 677.
(7) Ces composés seront décrits ultérieurement dans la Thèse de l'un de nous (N. Bellinger), ainsi que les sélénophénols substitués de départ.

(Laboratoire de Chimie organique,
C. S. U. de Metz,
Ile du Saulcy, 57-Metz, Moselle
et *Institut de Chimie générale,*
Université de Liège,
1 bis, quai Roosevelt, Liège, Belgique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Existence d'une transposition thermique des bromures α-alléniques.* Note (*) de MM. **Élie Michel** et **Clément Troyanowsky**, transmise par M. Georges Champetier.

Les bromures primaires α-alléniques subissent, sous l'action de la chaleur, une transposition 1.3 en diènes conjugués. On précise les faits qui établissent l'existence de cette transposition, récemment discutée.

Nous avons dans le passé signalé l'existence d'une transposition thermique des bromures α-alléniques (I), qui conduit aux bromo-2 diènes-1.3 (II) isomères [(1), (2), (3)]



Ce mode de transposition, qui apparaît dans des observations faites dès 1933 par Carothers (4), est également évoqué ou mentionné dans des travaux de Landor (5) et de Dear et Gilbert (6). Il a cependant été mis en question dans une publication récente de S. et R. Gélin (7). Ces derniers décrivent des bromures α-alléniques, dont certains sont identiques à des bromures (I) que nous avions préparés par une méthode différente. Selon ces auteurs, ils seraient stables, et auraient été isolés à l'état pur par chromatographie préparative en phase gazeuse. Nous précisons ici les données qui établissent l'existence d'une transposition thermique de tels bromures.

Ces derniers, comme bien d'autres bromures insaturés, sont fragiles, et se transposent aisément en diènes (II) par un chauffage modéré en présence d'agents variés. De nombreux sels ou métaux provoquent cette transposition. Le tableau indique qualitativement les résultats observés.

En outre, l'acide bromhydrique anhydre est sans action notable sur ces composés, même à température élevée (120°C) et à des concentrations molaires de l'ordre de 1 %, ceci au contraire de ce que l'on constate avec divers bromures acétyléniques ou bromo-énynes.

Nous avons établi les faits suivants :

— la transposition n'est pas due à des traces d'impuretés étrangères;

— les impuretés normalement présentes dans les bromures alléniques (I) préparés selon notre méthode [(1), (3)] ne sont pas responsables de la transposition;

TABLEAU.

Composé ajouté.	Effet.	Composé ajouté.	Effet.
AgCl	o	$SnCl_2$	++
AgCN	o	$PbCo_3$	o
Cu	++	$FeSO_4$	+
Cu_2Cl_2	++	$CoCl_2$	+
$Cu_2(CN)_2$	++	$NiCl_2$	o
$CuSO_4$	++	CCl_3COOH	o
$MgBr_2$	o	Azo-isobutyronitrile	o
$ZnBr_2$	++	Peroxyde de benzoyle	o
$CdCl_2$	++	Hydroquinone	−
Hg	+	Di-*t*.butyl-2.6 *p*-crésol	−
$HgCl_2$	++		

— un bromure (I) préparé selon la méthode utilisée par S. et R. Gélin renferme, comme nos bromures, une certaine quantité du diène conjugué (II) isomère;

— enfin la chromatographie gazeuse préparative ne conduit pas à un produit pur.

L'absence de catalyse par des traces est établie par le fait que les mesures cinétiques (dont les résultats seront publiés par ailleurs) sont reproductibles et n'indiquent pas un ordre zéro.

D'autre part, les bromures (I), obtenus par l'action d'un organomagnésien en défaut sur le dibromo-1.4 butyne-2 [(1), (3)], renferment couramment quelques pour-cent du bromure diénique (II). Ce dernier peut former des peroxydes, dont on peut craindre qu'ils jouent un rôle dans la transposition. Or la cinétique de disparition thermique du bromure allénique est la même sur deux échantillons, dont l'un a été débarrassé de toute trace possible de peroxydes par un traitement au sulfite de sodium (8). Les peroxydes n'interviennent donc pas dans la transposition, ce que montre également l'effet nul, sur la vitesse, d'une addition de peroxyde de benzoyle ou d'azo-isobutyronitrile.

Le bromométhyl-3 heptadiène-1.2 serait thermiquement stable selon S. et R. Gélin. Comme eux, nous l'avons préparé à partir de l'hydroxyméthyl-3 heptadiène-1.2 [(3), (7)] par action du tribromure de phosphore. Le bromure obtenu est pauvre en diène conjugué (II), mais en renferme cependant de petites quantités (bandes infrarouges à 1585, 910, 890 cm^{-1}). Or le diène (II) ne peut, dans ce cas, être un produit primaire de la réaction. Sa présence, même à faible teneur, prouve directement qu'il y a eu transposition.

Cette dernière, à 120°C, en solution 0,04 M dans un solvant apolaire, se fait avec un temps de demi-réaction de l'ordre de 30 mn, dans le cas du bromométhyl-3 pentadiène-1.2. La vitesse assez élevée de la réaction rend assez illusoire les essais de séparation chromatographique, compliqués par un autre phénomène.

Ces séparations se font assez mal sur polyester de Craig ([7]), et beaucoup mieux sur succinate de diéthylène-glycol, avec lequel les pics allénique et diénique sont parfaitement distincts. Mais les produits élués renferment toujours une certaine quantité de diène (II), formé par isomérisation dans l'appareil. Dans le cas d'un chromatographe préparatif à catharomètre ([8]), la température élevée des résistances suffit à provoquer une isomérisation profonde. Dans celui d'un appareil à ionisation de flamme ([9]), où les produits élués passent avant collecte par une dérivation, et ne sont en contact qu'avec des surfaces d'acier inoxydable ou de « téflon » (« Perkin-Elmer », modèle F 21), on observe également cette isomérisation, contrôlée sur l'allénique « pur » recueilli, à la fois par spectrométrie infrarouge [bandes de (II) à 1585, 910, 890 cm^{-1}] et par chromatographie analytique [pic de diène (II) en plus du pic allénique]. L'isomérisation est due non seulement à la température, mais en outre aux sites actifs du support, dont on peut mettre le rôle en évidence par l'expérience suivante : après injection d'un échantillon de bromure (I) renfermant quelques pour-cent de diène (II), on conduit l'opération jusqu'à l'apparition du pic de (II), élué en premier, et arrête la circulation de gaz vecteur. On rétablit cette circulation après quelques minutes. On observe alors, au lieu d'un pic unique de composé allénique, l'apparition de trois pics incomplètement résolus. Les proportions de ces pics varient avec la durée de séjour sur la colonne, la teneur en allénique décroissant au fur et à mesure que le temps d'arrêt du produit est prolongé.

On peut réduire l'effet des sites actifs par silanisation. Si les techniques de silanisation usuelles (trois ou quatre injections espacées d'hexaméthyldisilazane, HMDS) sont très peu efficaces, un traitement prolongé pendant une semaine (injections multiples de HMDS, en imposant des séjours prolongés sur la colonne par arrêt de la circulation de gaz) entraîne une amélioration notable. Avec le bromométhyl-3 pentadiène-1.2, séparé à 70°C (colonne DEGS, 20 % sur Chromosorb W, 60-80), l'isomérisation devient très faible. Mais elle est nettement plus forte à 110°C. Avec le bromométhyl-3 heptadiène-1.2, on sépare sur DEGS (à 130°C), un allénique plus riche en bromo-2 *n*-butyl-3 butadiène-1.3 que le mélange initial. Sur polyester de Craig, à 140°C, on recueille à la sortie plus de 50 % de diène (II) pour un mélange qui en contenait au plus 10 % initialement. La chromatographie préparative apparaît donc, si les produits sont peu volatils, plus comme une technique d'isomérisation que comme une méthode d'isolement de produits purs.

Il ressort de ces résultats que les bromures primaires α-alléniques subissent bien une transposition thermique, quelle que soit leur méthode de préparation. Cette transposition n'est pas sensible à la présence de peroxydes ou de générateurs de peroxydes comme l'azo-isobutyronitrile. Elle se manifeste même en l'absence de traces catalytiques, et n'est que modérément ralentie par les antioxygènes. L'addition d'acides a un effet nul ou légè-

rement inhibiteur (HBr). Enfin, la mise en évidence de diène (II) dans les produits de réaction d'un alcool allénique avec PBr_3 prouve directement cette transposition, puisque le diène (II) ne peut, alors, être un produit primaire.

(*) Séance du 4 août 1969.

(1) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3048.
(2) E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 1434.
(3) N. LUMBROSO-BADER, E. MICHEL et C. TROYANOWSKY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.
(4) W. H. CAROTHERS et G. BERCHET, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 2812.
(5) S. R. LANDOR, A. N. PATEL et P. M. GREAVES, *J. Chem. Soc.*, 1966, C, p. 1223.
(6) R. E. A. DEAR et E. E. GILBERT, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 819.
(7) S. GELIN, R. GELIN et M. ALBRAND, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 250.
(8) R. CRIEGEE, *Methoden der Organischen Chemie*, 8, p. 63. (G. Thieme, Stuttgart, 1952).
(9) Mis à notre disposition par MM. Cadiot et Chodkiewicz.
(10) Mis à notre disposition par M. Guetté.

(*Laboratoire de Chimie phyique,*
École Supérieure de Physique et Chimie,
10, *rue Vauquelin*, 75-*Paris*, 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mesure du rendement de recombinaison hétérogène de l'hydrogène activé par décharge électrique dans un réacteur parfaitement agité continu sous pression réduite.* Note (*) de MM. Jacques Lédé, Jacques Davaine et Jacques Villermaux, présentée par M. Maurice Letort.

Les concentrations relatives des atomes à l'entrée et à la sortie d'un réacteur parfaitement agité continu sont mesurées par des sondes catalytiques calorimétriques isothermes. Un bilan de matière très simple conduit à une estimation directe du rendement de recombinaison du premier ordre γ sur les parois du réacteur. Sur le « pyrex », à la température ordinaire : $\gamma = 1$ à 4.10^{-4}.

La mesure de la probabilité (γ) de désactivation ou de réaction de l'hydrogène atomique lors d'un choc sur une surface a déjà donné lieu à de nombreux travaux [(1), (2)] dont le principe avait été notamment énoncé par Smith (3). Plus récemment, il a été possible d'évaluer γ en étudiant les variations, en fonction de la pression, de la constante de recombinaison hétérogène de l'hydrogène actif dans un réacteur cylindrique en régime d'écoulement permanent (4). Cette méthode présente l'inconvénient de nécessiter une hypothèse précise sur la nature de l'écoulement gazeux dans le réacteur. En 1957, Kistiakowsky et Volpi ont étudié les réaction homogènes de l'azote atomique avec divers gaz dans un réacteur du type « parfaitement agité » (5). Récemment, une même technique a été reprise pour l'étude de réactions d'autres particules instables en particulier par Mulcahy et coll [(8), (9)].

Nous avons repris le principe de cette technique, jusqu'alors utilisée pour des réactions en phase homogène, que nous avons adaptée à l'étude de la recombinaison hétérogène de l'hydrogène atomique.

Le principe et l'appareillage utilisé (*fig.* 1) sont très simples :

— De l'hydrogène pur est partiellement dissocié dans une cavité résonnante à 2450 MHz (A). Le gaz activé traverse ensuite le réacteur (R). A la pression de travail (2 torr), la diffusivité des particules est importante et permet de supposer que ce dernier est du type « parfaitement agité ».

Il est en outre licite, à cette pression, de négliger les processus de recombinaison homogène. Nous avons opéré avec un réacteur en « pyrex » possédant une surface intérieure de 54 cm² et ayant la symétrie cylindrique.

— Le débit volumique (Q) du gaz est mesuré sous la pression atmosphérique en aval de la pompe à palettes (P) à l'aide d'un débit-mètre à bulle.

— Les mesures de concentration en hydrogène actif sont menées à l'aide de deux sondes catalytiques isothermes (S_1) et (S_2) constituées par des filaments de tungstène, disposés de façon telle que les atomes ne les atteignent que par diffusion pure. On mesure la variation de puissance électrique nécessaire pour maintenir la température constante lorsque le filament reçoit le flux d'énergie libérée par la recombinaison. Dans les

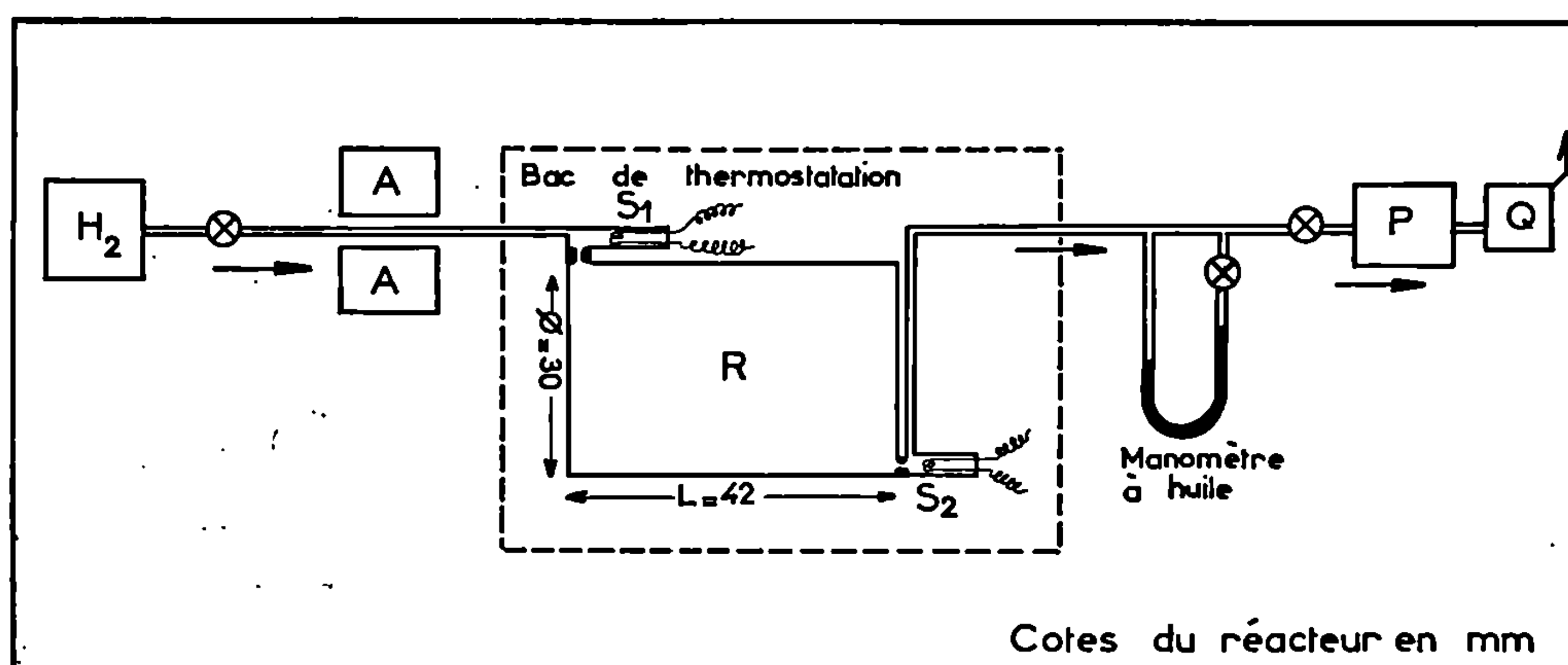


Fig. 1.

conditions de l'expérience, cette variation de puissance est proportionnelle à la concentration des atomes.

S_1, repère la concentration (C_0) à l'entrée du réacteur.

S_2 placée à la sortie immédiate du réacteur mesure la concentration (C), supposée uniforme, qui règne dans ce dernier.

A condition de pouvoir considérer Q comme constant à la traversée du réacteur (faible taux de dissociation), l'écriture du bilan de matière permet d'aboutir très simplement à l'expression

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + \frac{\gamma \bar{c} S}{4} \frac{1}{C_0} \frac{1}{Q},$$

$\bar{c}$ représente la vitesse moyenne d'agitation thermique des atomes; S est la surface intérieure du réacteur.

Ainsi, l'inverse de la concentration régnant dans le réacteur doit varier linéairement avec l'inverse du débit à C_0 constant. Cette dernière condition (vérifiée à l'aide de la sonde S_1) est assurée en agissant sur la puissance de l'activation (A).

La pente et l'ordonnée à l'origine de la droite fournissent directement la valeur de γ. Des mesures systématiques peuvent ainsi être menées en revêtant l'intérieur du réacteur de diverses substances.

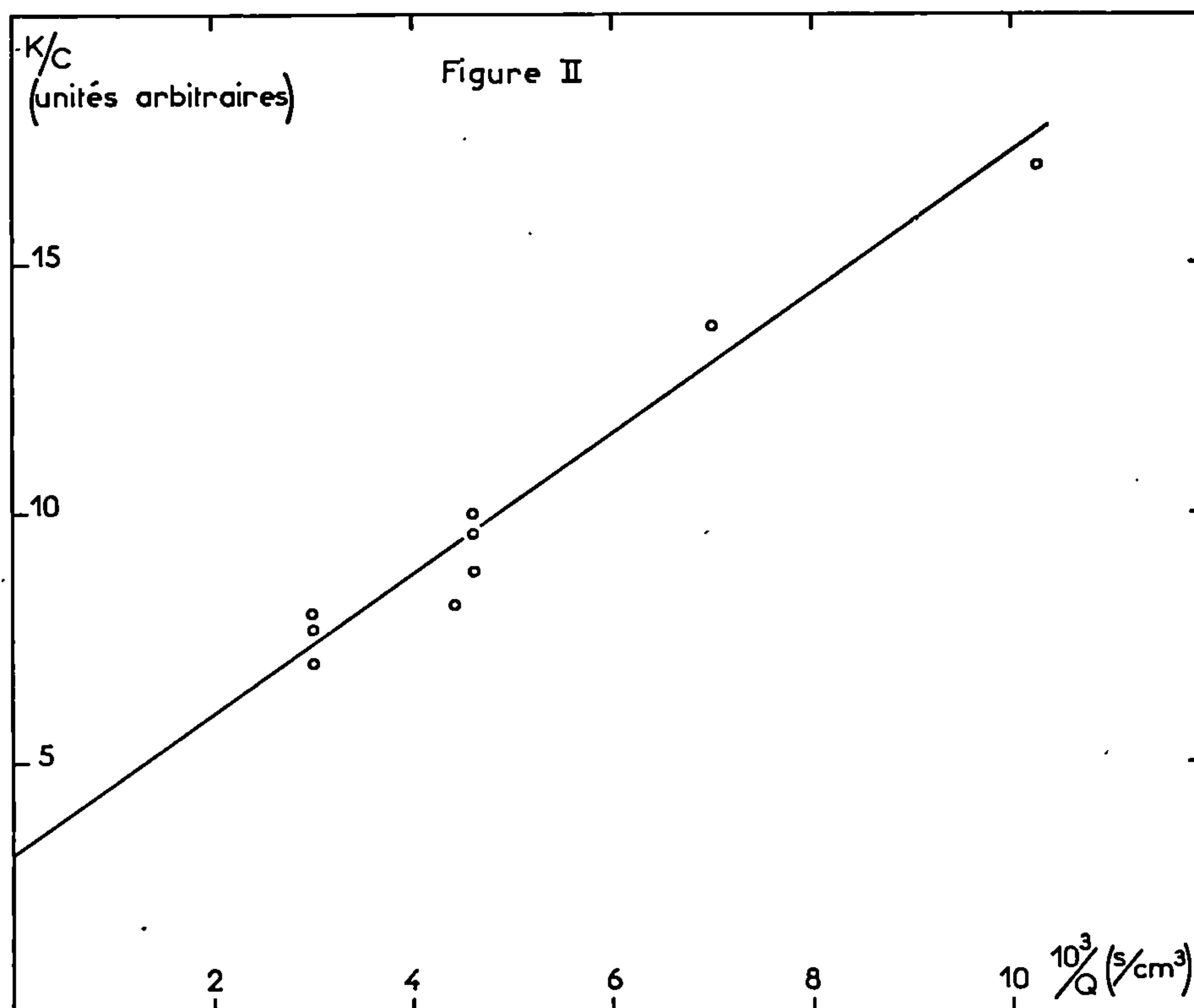


Fig. 2.

Jusqu'à présent, des mesures n'ont été réalisées que sur le verre « pyrex » (traité à l'acide nitrique fumant puis à l'eau permutée) afin de contrôler la validité de la méthode, la mesure du rendement de choc sur ce matériau ayant déjà donné lieu à d'assez nombreux travaux [(1), (2), (3), (4), (7)].

Pour des mesures réalisées à 293°K, le dépouillement de la figure 2 conduit à une valeur du rendement de choc compris entre 1 et 4.10^{-4}, résultat en parfait accord avec les valeurs couramment admises par les auteurs.

L'exploitation de cette méthode va se poursuivre avec l'étude des rendements de choc sur d'autres substances (MoO_3, HgO, etc.) conjoin-

tement à l'étude des propriétés cinétiques et de transport de l'hydrogène actif dans un réacteur cylindrique en régime d'écoulement permanent.

(*) Séance du 25 août 1969.

(1) B. J. Wood et H. Wise, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1976.
(2) B. J. Wood et H. Wise, *J. Phys. Chem.*, 66, 1962, p. 1049.
(3) W. V. Smith, *J. Chem. Phys.*, 11, 1942, p. 110.
(4) J. Lédé, *Thèse de Doctorat de spécialité*, Nancy, 1968.
(5) G. B. Kistiakowsky et G. G. Volpi, *J. Chem. Phys.*, 27, n° 5, 1957, p. 1141.
(6) A. A. Bergh, *Bell Syst. Techn. J.*, 44, n° 2, 1965, p. 261.
(7) I. N. Pospelova et I. A. Myasnikov, *Kin. i Kataliz*, 7, n° 2, 1966, p. 196.
(8) F. R. Mulcahy, D. J. Williams et J. R. Wilmshurst, *Aust. J. Chem.*, 17, 1964, p. 1239-1341.
(9) F. R. Mulcahy et D. J. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 59.

(*Département de Génie chimique,*
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, *rue Grandville,* 54-*Nancy,*
Meurthe-et-Moselle.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence de l'oxygène dissous sur les courbes d'admittance-potentiel et d'intensité-potentiel du mercure dans des solutions de sels dans l'acétonitrile.* Note (*) de M. **Paul Champion**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude de grandeurs caractérisant la couche double mercure-solution électrolytique dans l'acétonitrile est perturbée par la présence d'oxygène dissous même à l'état de traces. Cette influence, moins importante sur gouttes renouvelées, est prédominante sur goutte pendante. L'étude comparative des courbes d'admittance-potentiel et des courbes intensité-potentiel obtenues avec ces deux types d'électrodes a permis d'établir les conditions expérimentales nécessaires pour atteindre des valeurs significatives.

Les difficultés rencontrées lors des mesures de la capacité différentielle au pont d'impédance sur gouttes de mercure pendantes au contact de solutions d'électrolyte dans l'acétonitrile anhydre, préparées suivant le mode opératoire décrit précédemment (1), nous ont conduit à adopter la méthode décrite par Clavilier (2) qui permet d'enregistrer simultanément les courbes intensité-potentiel I(V) et, sous certaines conditions, les courbes capacité différentielle-potentiel C(V) au cours d'un balayage linéaire de potentiel à signal sinusoïdal surimposé. Cette méthode présente l'avantage de permettre la détermination des caractéristiques électrochimiques d'un système en un temps réduit.

Afin de contrôler la validité de la méthode et de nos techniques, nous nous sommes attaché à réaliser des séries de mesures correspondant à des résultats bien connus. Nous avons ainsi étudié la capacité différentielle d'une électrode de mercure pendante dans des solutions de KCl de concentration variant de 1 à 0,002 M. En confrontant nos résultats avec ceux de Grahame (3) obtenus sur goutte tombante au pont d'impédance, nous avons pu déterminer que les écarts observés étaient inférieurs à la précision des mesures, soit 2 à 3 %.

Les premières expériences réalisées suivant cette méthode dans des solutions de $NaClO_4$ 0,1 N dans l'acétonitrile sur gouttes de mercure pendantes donnaient des courbes différentes selon le sens d'exploration du domaine de polarisation (*fig.* 1). Lors des balayages cathodiques les courbes ont une allure identique à celles obtenues dans divers milieux organiques [(4), (5), (6)]; lors des balayages anodiques elles présentent de très grandes déformations, ce qui correspondrait aux anomalies sur les courbes électrocapillaires, déjà signalées par Korchinskij (7) dans des solutions acides. Ces anomalies dépendent de la concentration en eau. Ceci nous a conduit à perfectionner notre méthode de préparation de l'acétonitrile anhydre en tenant compte des travaux de O'Donnel et coll. (8) et à prendre des précautions supplémentaires de protection des solutions contre

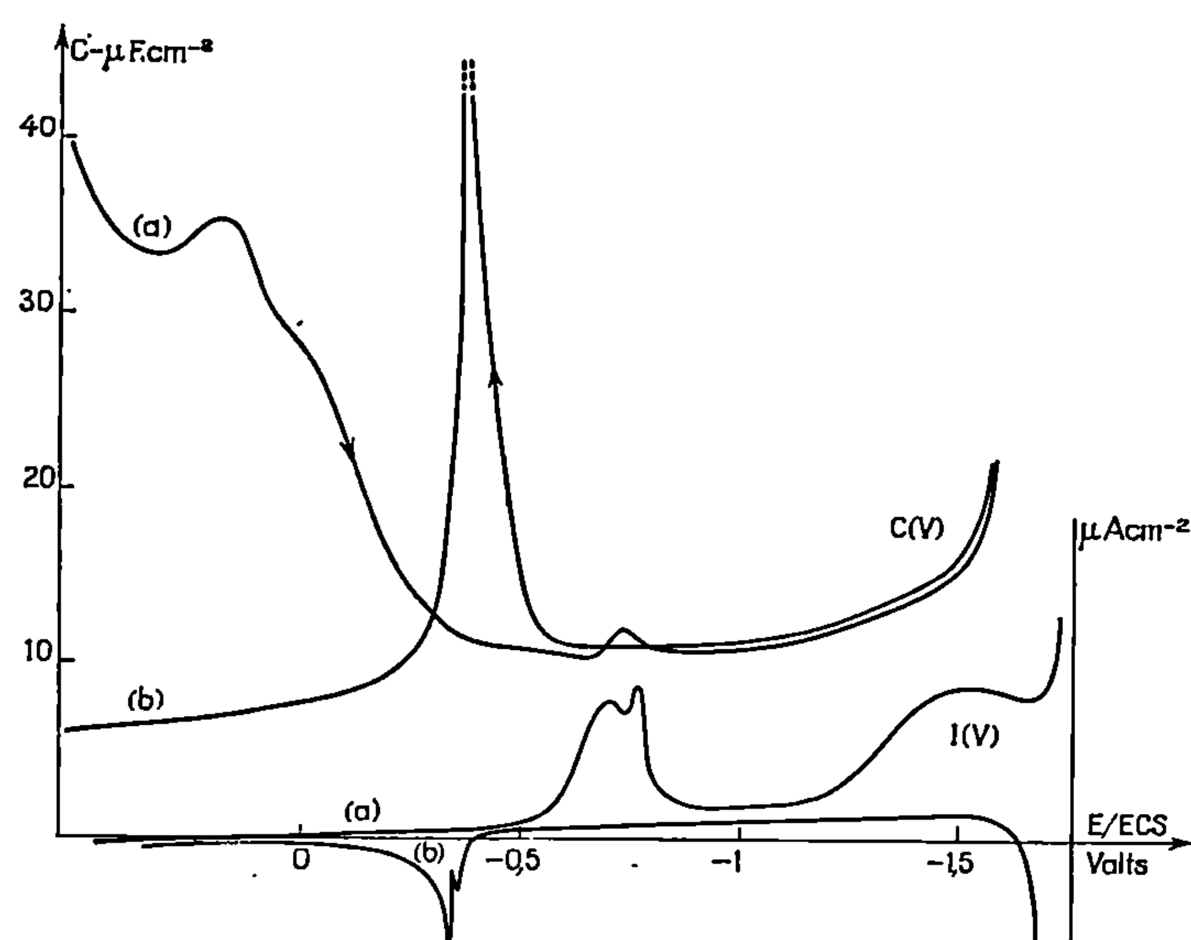


Fig. 1. — Courbes d'admittance-potentiel C(V) et d'intensité-potentiel I(V) sur gouttes pendantes en présence d'oxygène en balayage : (*a*) cathodique; (*b*) anodique, sur mercure dans une solution de $NaClO_4$ 0,1 N dans CH_3CN anhydre.

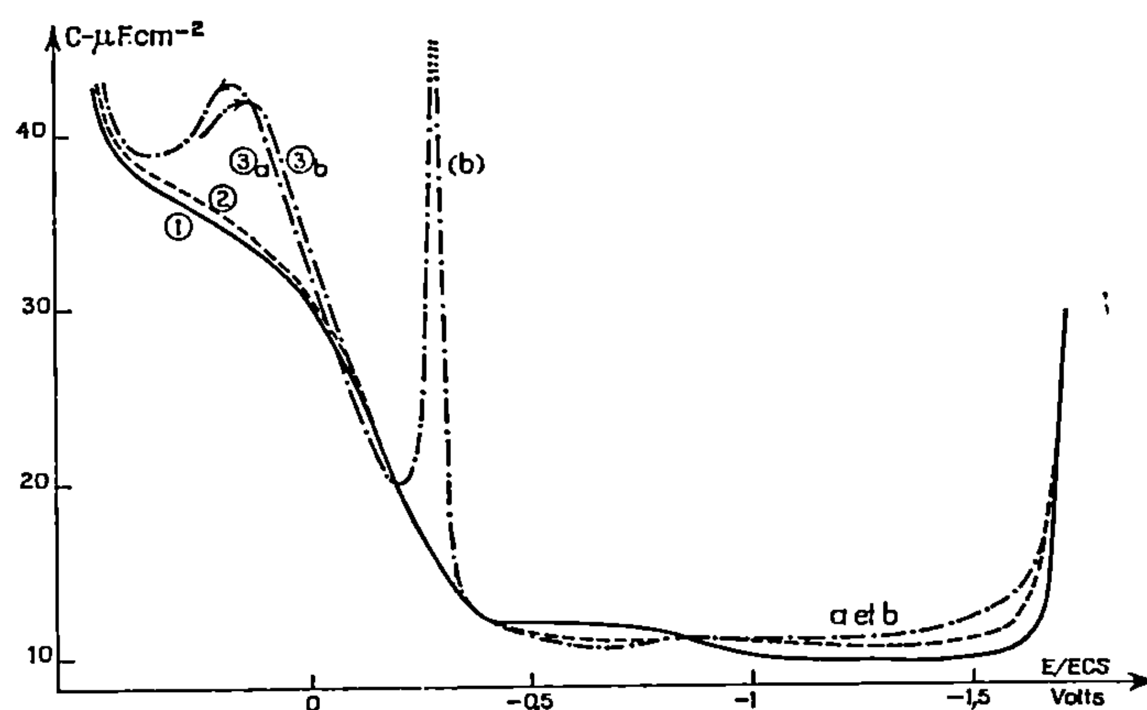


Fig. 2. — Courbes d'admittance-potentiel du mercure dans une solution de $NaClO_4$ 0,1 N dans CH_3CN anhydre.

1. ——— sur goutte tombante;
2. — — — sur goutte pendante dans une solution exempte de O_2;
3. —·— sur goutte pendante avec des traces de O_2, en balayage : (*a*) cathodique; (*b*) anodique.

l'humidité. Le solvant obtenu contient moins de 10^{-6} en masse d'eau et aucune impureté organique détectable par les différentes méthodes spectroscopiques (ultraviolet, infrarouge, de masse) et chromatographiques utilisées.

Pour préparer les solutions nous utilisons les méthodes décrites dans un article précédent (¹), leur teneur en eau est inférieure à 5.10^{-6}.

Les potentiels d'électrodes sont mesurés par rapport à l'électrode à calomel saturée en KCl en solution aqueuse.

Afin de diminuer l'influence des adsorptions d'impureté sur l'électrode, nous avons opéré sur gouttes tombantes calibrées et adapté la méthode de mesure à cette nouvelle technique. Les courbes de capacité différentielle obtenues dans ces conditions dans les solutions anhydres de $NaClO_4$ 0,1 N ont la même allure [*fig.* 2 (1)] que celles précédemment obtenues sur gouttes

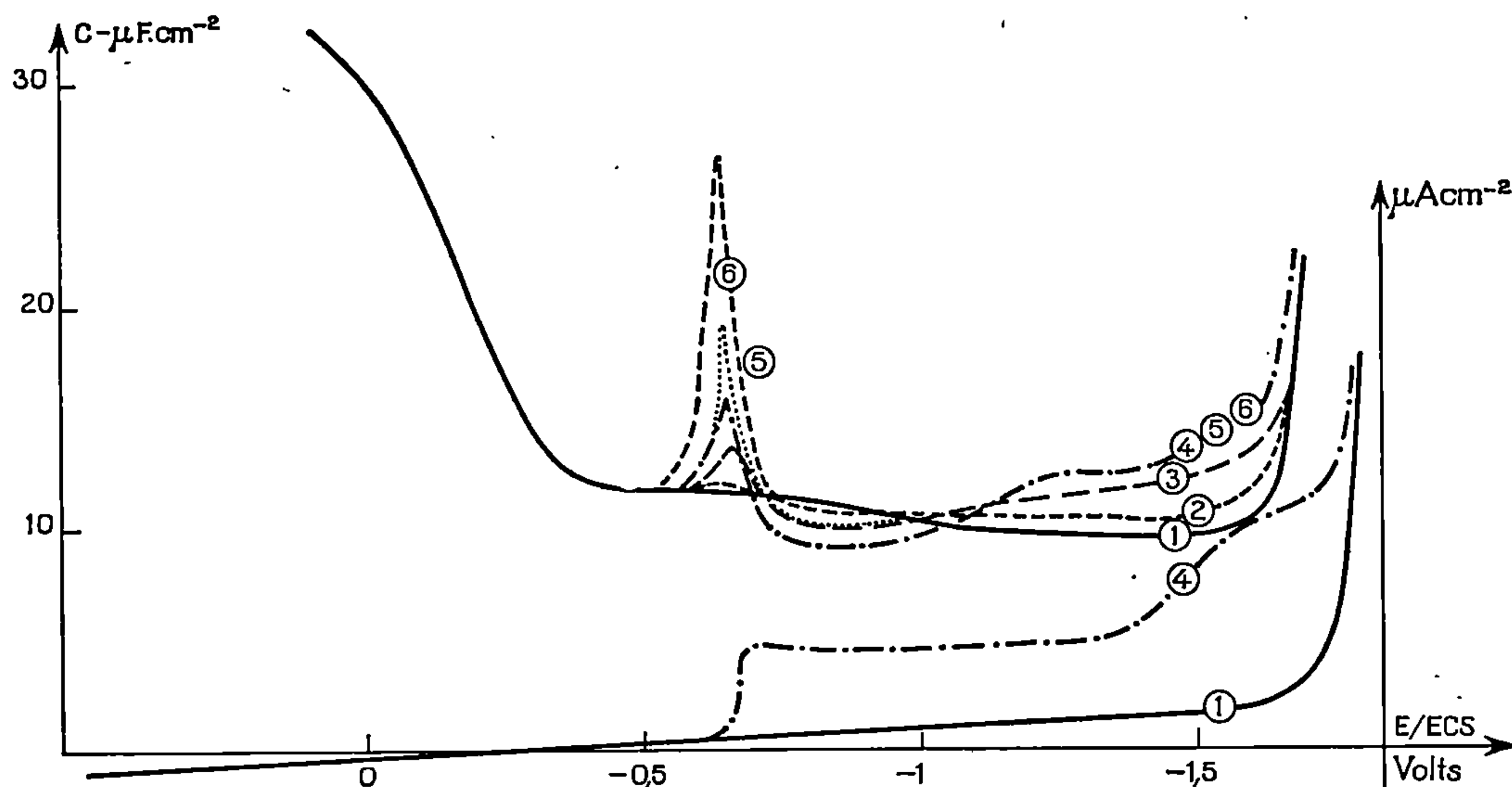


Fig. 3. — Courbes d'admittance-potentiel et d'intensité-potentiel sur mercure dans des solutions de $NaClO_4$ 0,1 N dans CH_3CN, sur gouttes tombantes calibrées : Influence de l'oxygène.

Addition de solution saturée en oxygène
à 60 cm³ de solution désoxygénée.
1 : x = 0 cm³; 2 : x = 0,05 cm³; 3 : x = 0,1 cm³; 4 : x = 0,2 cm³;
5 : x = 0,5 à 10 cm³; 6 : x = 20 cm³.

pendantes lors des balayages cathodiques; on remarque que le maximum existant sur les courbes C(V) dans le domaine anodique de la plupart des solutions aqueuses et de certaines solutions en solvant organique ([6]) n'apparaît pas, et que dans le domaine des potentiels cathodiques les courbes obtenues ont la même allure que celles observées dans le diméthylformamide ([5]).

Dans le cadre de notre travail, nous avons cherché à mettre en évidence l'action de l'oxygène.

Pour obtenir des teneurs variables en oxygène nous avons ajouté à un volume donné de solution anhydre et désaérée des volumes connus de la même solution anhydre mais saturée en oxygène. La cellule électrolytique est maintenue sous atmosphère d'argon désoxygéné et anhydre saturé en vapeur d'acétonitrile par barbotage dans une solution identique à celle

utilisée pour les mesures. On constate sur la figure 3 qu'il y a formation d'un pic sur la courbe C(V) obtenue sur gouttes tombantes à un potentiel de — 0,650 V/E. C. S. et que la hauteur du pic croît avec la concentration en oxygène. A ce pic correspond sur la courbe I(V) une vague polarographique. Sur gouttes pendantes avec des solutions anhydres et désoxygénées on obtient des courbes C(V) qui sont pratiquement superposables quel que soit le sens du balayage en tension et qui sont sensiblement identiques à celles obtenues sur gouttes tombantes (*fig.* 2). Au cours de ces essais nous avons pu constater que l'oxygène dissous était presque totalement éliminé par barbotage d'argon anhydre et désoxygéné seulement pour les très faibles teneurs. Mais il est impossible d'éliminer les effets sur les courbes C(V) et I(V) de l'oxygène dissous lorsque sa concentration atteint des valeurs trop élevées. Il convient donc de protéger de l'oxygène le solvant et les solutions pendant toute la durée des préparations et des expériences.

L'examen des courbes C(V) et I(V) sur gouttes pendantes permet de supposer qu'il y a formation sur l'électrode, en présence d'oxygène dissous, de produits adsorbés. La formation de ces corps se ferait en deux étapes de réduction lors du balayage cathodique. Après ces réactions, au cours du balayage anodique une réaction d'oxydation en deux étapes provoque sur la courbe admittance-potentiel C(V) un pic correspondant à une réaction faradique. Cette réaction d'oxydation ne régénère pas la surface du mercure dans les conditions initiales puisque la courbe C(V) présente du côté anodique du pic un phénomène d'hystérésis. Il s'est produit une série de réactions à la surface de l'électrode qui ne permet plus, lors du balayage du potentiel ultérieur, d'obtenir une courbe C(V) identique à celle observée au cours du premier balayage cathodique. Ceci peut être interprété en admettant que les produits des réactions se sont fixés sur l'électrode.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) P. Champion et J. Royon, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4744.
(2) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 265, série C, 1966, p. 191.
(3) D. C. Grahame, *J. Electroanal Soc.*, 98, 1951, p. 343.
(4) J. Lawrence et R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, 64, n° 3, 1968, p. 751.
(5) B. B. Damaskin, L. Kirchova et P. B. Ivanova, *Elektrokhimija*, 4, 1968, p. 1224.
(6) R. Payne, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 1548.
(7) G. A. Korchinskij, *Ukrain. Khim. Zh.*, 28, 1962, p. 693.
(8) J. F. O'Donnel, J. T. Ayres et K. C. Mann, *Anal. Chem.*, 37, n° 9, 1965, p. 1161.

(*Laboratoire d'Électrochimie du Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, 75-Paris, 3e.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline de l'acide éthyl-5 méthyl-1 phényl-5 barbiturique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bideau, Laurent Marly** et **Jacques Housty**, présentée par M. Jean Wyart.

L'acide éthyl-5 méthyl-1 phényl-5 barbiturique (méphobarbital) fait partie d'une série de dérivés de l'acide barbiturique qui présente un grand intérêt pharmacodynamique.

Maille et groupe spatial. — Le groupe spatial est $P\,2_1/c$ et le nombre de molécules par maille est égal à 4. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 13{,}65 \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$b = 7{,}284 \pm 0{,}006\ \text{Å},$$
$$c = 12{,}60 \pm 0{,}02\ \text{Å},$$
$$\beta = 105^\circ 22' \pm 14'.$$

Mesure des intensités. — Les intensités diffractées par un cristal de dimensions très petites ont été obtenues au moyen d'un diffractomètre automatique.

Détermination de la structure. — Les signes de 551 facteurs de structure ont été déterminés par la méthode d'addition symbolique de J. Karle et I. L. Karle. Les réflexions choisies pour origine et symboles étaient les suivantes :

10	2	2	Origine,
7	4	2	
3	1	9	
12	1	1	Symboles.
$\overline{10}$	1	9	

	x.	y.	z.	β_{11}.	β_{22}.	β_{33}.	β_{23}.	β_{13}.	β_{12}.
N_1	0,346	0,431	0,167	0,004	0,011	0,005	—0,001	0,001	0,002
C_2	0,421	0,360	0,254	0,003	0,010	0,007	—0,001	0,001	—0,000
N_3	0,427	0,431	0,358	0,004	0,011	0,005	0,001	—0,000	0,004
C_4	0,369	0,569	0,379	0,003	0,012	0,006	0,002	0,001	0,000
C_5	0,269	0,607	0,294	0,003	0,012	0,005	0,001	0,000	0,001
C_6	0,275	0,556	0,178	0,004	0,012	0,006	—0,000	0,001	0,000
C_1	0,351	0,377	0,054	0,008	0,025	0,004	—0,006	0,004	0,002
O_2	0,483	0,247	0,242	0,005	0,014	0,009	—0,003	0,004	0,004
O_4	0,392	0,652	0,469	0,004	0,016	0,006	—0,004	—0,001	0,002
O_6	0,215	0,620	0,098	0,006	0,021	0,005	0,004	0,000	0,005
C_{51}	0,236	0,810	0,298	0,004	0,009	0,007	0,001	0,000	0,003
C_{52}	0,310	0,950	0,271	0,005	0,011	0,011	0,005	0,003	—0,001
C_{53}	0,189	0,480	0,325	0,003	0,009	0,006	0,000	0,000	0,001
C_{54}	0,134	0,349	0,255	0,004	0,013	0,008	—0,004	0,002	—0,001
C_{55}	0,064	0,239	0,287	0,004	0,016	0,012	—0,004	0,002	—0,004
C_{56}	0,047	0,255	0,390	0,004	0,021	0,012	0,005	0,003	—0,002
C_{57}	0,100	0,388	0,460	0,005	0,028	0,007	0,007	0,003	0,003
C_{58}	0,172	0,500	0,430	0,004	0,016	0,006	0,001	0,002	—0,001

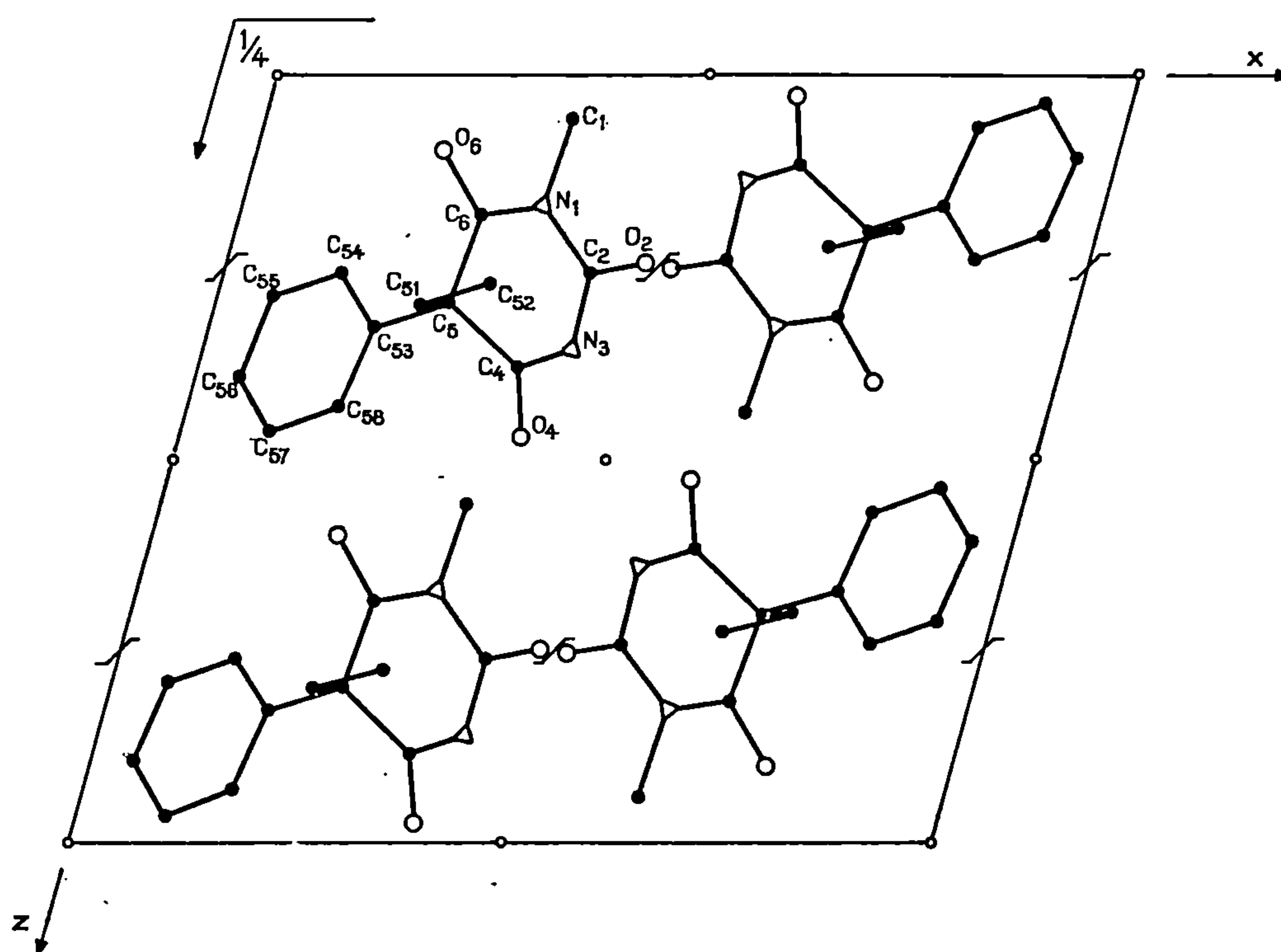


Fig. 1. — Projection de la structure parallèlement à l'axe Oy.

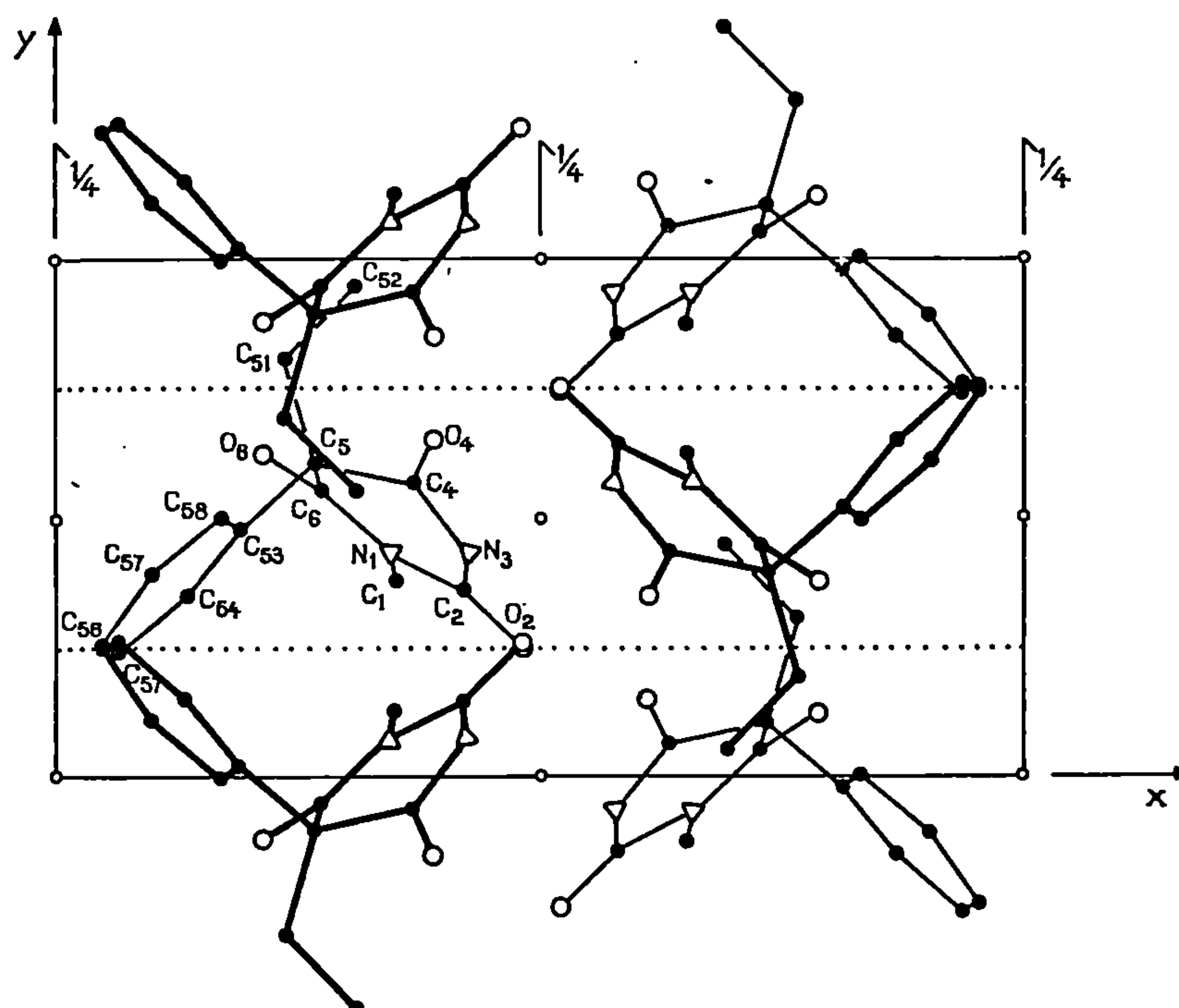


Fig. 2. — Projection de la structure parallèlement à l'axe Oz.

Le nombre de signes faux obtenus étant remarquablement faible, il a été possible de localiser, sans ambiguïté, tous les atomes de la molécule.

Résultats. — Les différents atomes étant affectés d'un coefficient d'agitation thermique anisotrope, les résultats figurent sur le tableau et sur les figures 1 et 2.

Actuellement le coefficient de reliabilité $R = \sum \| F_c | - | F_0 \| / \sum | F_0 |$ est égal à 10,7 %. L'affinement de la structure se poursuit et devrait permettre de localiser les atomes d'hydrogène.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(*Laboratoire de Cristallographie et Minéralogie associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Bordeaux, 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde.*)

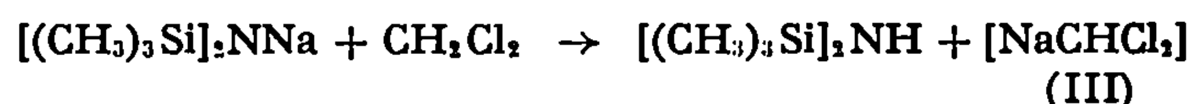
CHIMIE ORGANIQUE. — N-*bis(triméthylsilyl)aminocycloheptatriènes : Mécanisme de formation à partir du benzène.* Note (*) de M. **Bernard Martel** et Mlle **Eliane Aly**, transmise par M. Charles Dufraisse.

Les auteurs montrent que le mécanisme de la réaction du N-bis(triméthylsilyl) amidure de sodium avec le dichlorométhane en présence de benzène fait intervenir dans un stade intermédiaire le chlorure de tropylium.

Nous avons montré, dans la Note précédente [1] que, par action du N-bis(triméthylsilyl)amidure de sodium (I) sur le dichlorométhane en présence de benzène, on obtient le N-bis(triméthylsilyl)amino-7 cycloheptatriène (II) et son isomère substitué en position 3. Ce dernier composé se forme par transfert 1,5 d'hydrogène au cours de la distillation de (II).

L'objet de la présente Note est de préciser le mécanisme de formation de (II).

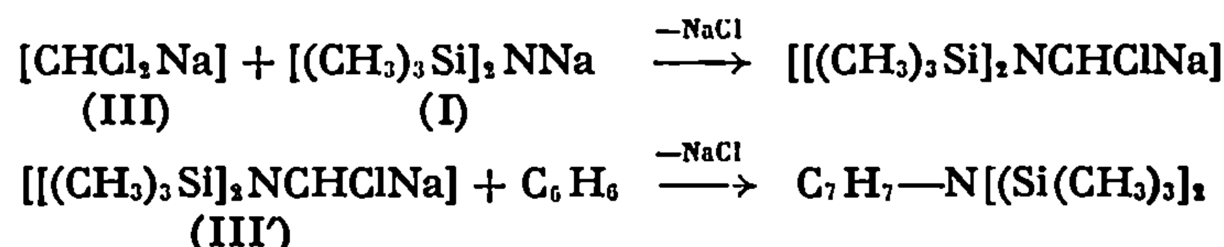
Le premier stade de cette réaction consiste en un échange hydrogène-métal entre le dichlorométhane et (I) :



$$[(CH_3)_3Si]_2NNa + CH_2Cl_2 \rightarrow [(CH_3)_3Si]_2NH + \underset{(III)}{[NaCHCl_2]}$$

Deux schémas réactionnels peuvent être proposés pour expliquer la formation de (II) à partir de (III).

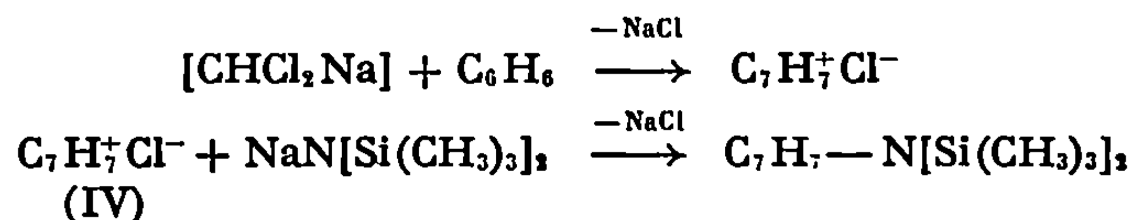
Schéma A.



$$\underset{(III)}{[CHCl_2Na]} + \underset{(I)}{[(CH_3)_3Si]_2NNa} \xrightarrow{-NaCl} [[(CH_3)_3Si]_2NCHClNa]$$

$$\underset{(III')}{[[(CH_3)_3Si]_2NCHClNa]} + C_6H_6 \xrightarrow{-NaCl} C_7H_7{-}N[(Si(CH_3)_3]_2$$

Schéma B.



$$[CHCl_2Na] + C_6H_6 \xrightarrow{-NaCl} C_7H_7^+Cl^-$$

$$\underset{(IV)}{C_7H_7^+Cl^-} + NaN[Si(CH_3)_3]_2 \xrightarrow{-NaCl} C_7H_7{-}N[Si(CH_3)_3]_2$$

Un schéma de type A a été mis en évidence par Nefedov [2] dans la réaction du phényllithium avec le dichlorométhane en présence d'oléfines.

Un schéma de type B a été proposé par Closs [3] pour interpréter la réaction du méthyllithium sur le dichlorométhane en présence de benzène.

L'existence d'un intermédiaire de type (III') ou (IV) dans le milieu réactionnel paraît donc liée à la nature (aromatique ou aliphatique) du composé organométallique utilisé.

La structure très particulière du composé métallique (I) nous a amenés à étudier le mécanisme de cette réaction.

Ce travail a été réalisé au moyen du benzène-d_6.

Le spectre R. M. N. du produit obtenu par action de (I) sur le dichlorométhane en présence de benzène-d_6 présente les caractéristiques suivantes :

(*a*) trois singulets à $\tau = 3{,}53$, $4{,}09$ et $4{,}70.10^{-6}$;

(*b*) un singulet à $\tau = 6{,}82.10^{-6}$;

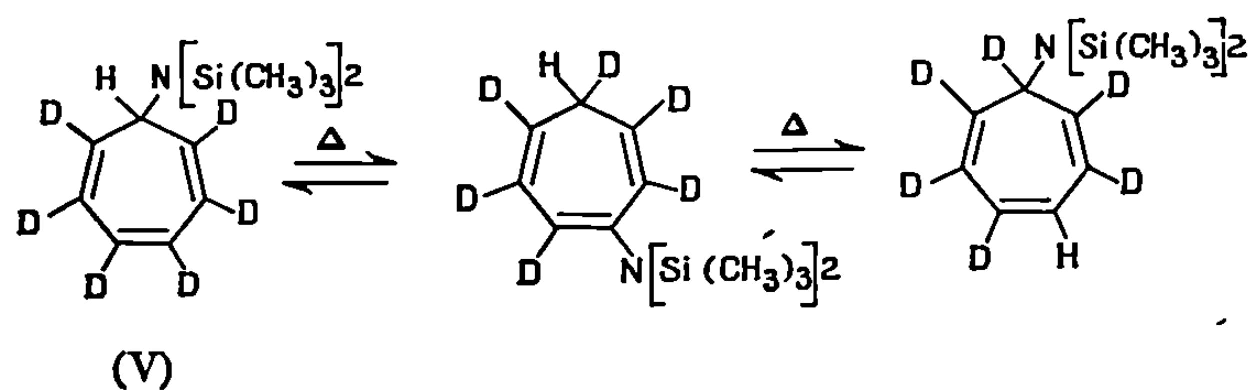
(*c*) un pic large à $\tau = 7{,}85.10^{-6}$ de très faible intensité;

(*d*) un singulet de forte intensité à $\tau = 9{,}88.10^{-6}$.

La comparaison de ce spectre avec celui obtenu avec $C_7H_7N[Si(CH_3)_3]_2$ [*voir* (¹)] montre qu'il s'agit, dans le cas de la réaction effectuée en présence d'hexadeutériobenzène, d'un mélange des quatre formes cycloheptatriéniques possédant un atome d'hydrogène en position 1, 2, 3 ou 7. En outre, l'intégration des différents pics montre que ces quatre isomères sont respectivement dans les proportions relatives 2, 2, 2, 1 dans ce mélange.

On peut interpréter, *a priori*, ce résultat de quatre manières.

1. Formation de (V) suivant le schéma A, puis transfert 1,5 d'hydrogène au cours de la distillation du produit, comme nous l'avons montré dans la Note précédente (¹) :



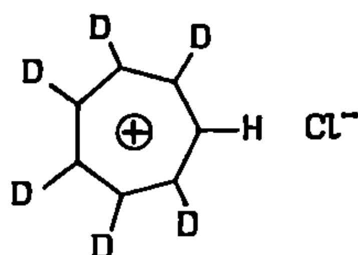
Toutefois, le schéma réactionnel ci-dessus ne rend pas compte de la formation des dérivés monohydrogénés en position 1 et 2. Pour expliquer la présence de ces deux derniers composés dans le mélange, il faudrait envisager des transferts 1,2 et 1,3 au cours de la distillation. Ceux-ci n'ont pu être mis en évidence, jusqu'à ce jour, par voie thermique.

2. Formation de (V) suivant le schéma A, puis transfert (1, *x*) du groupement $N[Si(CH_3)_3]_2$. Ce mécanisme est peu vraisemblable dans les conditions opératoires utilisées comme cela a été montré récemment (⁴).

3. Formation de (V) suivant le schéma A, puis échange deutérium-hydrogène catalysé par (I). Un tel échange a été réalisé par Doering (⁵) dans des conditions très différentes de celles que nous avons utilisées

(chauffage à 115°C pendant 12 h, en présence d'un alcool tertiaire et d'un métal alcalin). Pour cette raison, ce mécanisme nous paraît devoir être rejeté.

4. Intervention d'un ion tropylium intermédiaire (VI), formé suivant le schéma B :



(VI)

L'attaque de (VI) par (I) s'effectuant indifféremment sur les sept sommets équivalents de cet ion carbonium, on doit s'attendre à obtenir un mélange des quatre isomères cycloheptatriéniques hydrogénés en position 1, 2, 3 ou 7 dans les proportions relatives 2, 2, 2, 1. Le spectre R. M. N. du produit obtenu au cours de la réaction de (I) avec le dichlorométhane en présence d'hexadeutériobenzène montre qu'il en est ainsi et confirme donc cette dernière hypothèse (schéma B).

Nous constatons d'autre part que le transfert 1,5 d'hydrogène au cours de la distillation du produit deutérié perturbe peu les proportions des différents isomères monohydrogénés, comme le montre le signal peu intense du spectre R. M. N. du mélange à $\tau = 7{,}85.10^{-6}$. Ce transfert est rendu plus difficile par la présence d'une quantité importante (86 % environ) de composé deutérié en position 7, dont l'aptitude à l'isomérisation doit être beaucoup plus faible en raison de l'effet isotopique du deutérium ([6]).

Nous poursuivons ces études dans le but de mettre en évidence l'ion tropylium et de préciser la nature du dérivé intermédiaire (III) responsable de sa formation.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

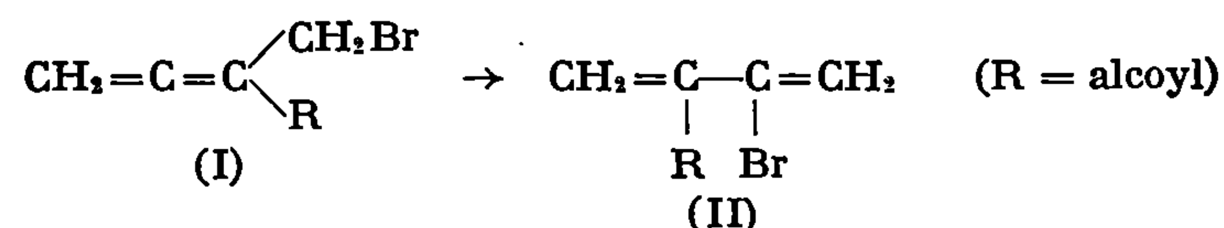
([1]) B. Martel et E. Aly, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 529.
([2]) O. M. Nefedov, V. I. Shiryaev et A. D. Petrov, *Zh. Obshch. Khim.*, 32, 1962, p. 662.
([3]) G. L. Closs et L. E. Closs, *Tetrahedron Letters*, 10, 1960, p. 38.
([4]) Kei-Wei Shen, W. E. Mc Ewen et A. P. Wolf, *Tetrahedron Letters*, 10, 1969, p. 827.
([5]) W. von E. Doering et P. P. Gaspar, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3043.
([6]) H. Kloosterziel et A. P. Ter Borg, *Rec. Trav. chim.*, 84, 1965, p. 1305.

(Laboratoire de Chimie organique
et Laboratoire des Composés organiques
du Silicium et de l'Étain
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux,
351, *cours de la Libération*, 33-*Talence, Gironde.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition thermique de bromures alléniques primaires : données cinétiques préliminaires.* Note (*) de Mme Suzanne Combrisson, MM. Élie Michel et Clément Troyanowaky, transmise par M. Georges Champetier.

La cinétique de cette transposition n'est pas d'ordre défini. Elle est ralentie par les antioxygènes, l'acide bromhydrique anhydre et le produit de transposition, fortement accélérée par les solvants très polaires comme l'HMPT. Dans certaines conditions, l'intervention d'un mécanisme radicalaire est établie.

Les bromures α-alléniques (I) se transposent par chauffage en diènes conjugués (II) [(1), (2)]



L'étude cinétique de cette transposition se heurte à diverses difficultés expérimentales. En effet, on ne peut doser chimiquement le brome allénique, du fait que la potasse alcoolique réagit partiellement sur le brome vinylique formé par transposition. La chromatographie en phase gazeuse ne peut être utilisée à des mesures quantitatives, car la température et les sites actifs du support provoquent une isomérisation, comme nous l'avons montré antérieurement (2). Par ailleurs, la polymérisation du diène (II) complique également certaines mesures physiques. Il est cependant possible de faire des dosages reproductibles, soit par spectrométrie infrarouge (bande allénique à 1950 cm^{-1}), soit par R. M. N. Cette dernière méthode présente en outre l'avantage de doser chaque constituant et de contrôler le bilan du dosage.

La transposition étant catalysée par divers métaux et sels métalliques (2), les essais sont faits en ampoules de pyrex, scellées sous pression réduite d'azote, après introduction des échantillons au moyen de capillaires de pyrex, et scellement dans des conditions qui évitent toute pyrolyse. On opère en général sur des solutions de bromométhyl-3 pentadiène-1.2 dans l'hexachlorobutadiène (2,00 ou 0,625 g dans 10 cm^3), éventuellement en présence de bromoforme, qui sert d'étalon interne pour la R. M. N. Le solvant utilisé, nécessaire pour les mesures en R. M. N., limite évidemment le dosage infrarouge à la bande allénique.

La réaction étudiée semble être totale, au contraire de ce que l'on observe dans certaines transpositions alcalines des allènes en diènes conjugués (3). En effet, le chauffage du bromo-2 éthyl-3 butadiène-1.3 ne fournit pas, à la sensibilité de la R. M. N., d'allénique isomère.

L'étude en R. M. N. d'échantillons de (I) après chauffage montre simultanément la disparition de l'allénique et la formation du diène conjugué.

Mais l'intégration des pics allénique + diène conjugué + polymère donne un total inférieur à 100 %, en même temps que l'on constate une augmentation du nombre des groupements méthyle présents dans le système. Ce fait doit être attribué à la formation d'une quantité notable d'oligomères ($n = 2$ ou 3) du diène (II), puisque cette formation entraîne l'apparition d'un grand nombre de méthyles terminaux. Il est compatible avec le fait que (II) polymérise, mais assez lentement pour que la plus grande partie du monomère reste dosable dans les conditions de l'expérience. On ne trouve pas traces, en R. M. N. ni en infrarouge, de la présence d'autres composés que (I), (II) ou les polymères de ce dernier.

La cinétique de la transposition (I) → (II) est sensible à la concentration initiale, la vitesse diminuant de façon sensible quand la concentration augmente. Le temps de demi-réaction est à peu près doublé quand on passe d'une concentration environ 0,04 M de (I) dans l'hexachlorobutadiène à une concentration 0,12 M. Ceci pourrait traduire une influence du diène formé, et on le vérifie par l'expérience suivante : un échantillon 0,04 M de (I) est chauffé 45 mn à 120°C. La teneur en allénique passe alors de 100 à 58. On ajoute ensuite à la solution une quantité de (I) qui rétablit la teneur initiale en allénique, et reprend le chauffage. En 45 mn, la teneur en allénique décroît seulement de 19 %, au lieu de 42 % dans la première étape de l'expérience. L'allure de la courbe de disparition est également très différente. Cette influence de la teneur en diène (II) n'explique pas à elle seule les variations observées de l'ordre en fonction du temps, car l'ordre passe d'une valeur proche de 4 en début de réaction à une valeur moyenne (mais pas constante) de l'ordre de 1,2.

En présence d'antioxygènes, la transposition est également ralentie : on trouve des ralentissements différents, mais du même ordre de grandeur, avec l'hydroquinone, le pyrocatéchol et le di-tertiobutyl-2.6 paracrésol. L'acide bromhydrique anhydre [1 % dans solution 0,04 M de (I)] ralentit également la réaction. Mais, aux mêmes concentrations molaires, les acides acétique et perchlorique sont sans action, alors que l'acide trichloracétique provoque une faible accélération de la transposition. Celle-ci ne change pas de vitesse par addition d'une quantité importante de poudre de verre.

En revanche, elle est extrêmement sensible au solvant. Si l'on opère dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT), l'accélération est spectaculaire (90 % de transposition en 15 mn, dans des conditions qui donnent 30 % de transposition avec l'hexachlorobutadiène).

Un certain nombre des résultats obtenus, et le fait même que la réaction est thermique, font supposer un mécanisme radicalaire. Des essais de mise en évidence de radicaux libres ont été faits par R. P. E. (4). En opérant sur le produit pur, on ne peut mettre en évidence ces radicaux libres, même à 140°C. Ceci n'est pas surprenant, un calcul approximatif

montrant que, dans ces conditions, on ne peut attendre une concentration en radicaux supérieure à 10^{11}-10^{12}/cm^3, ce qui est à la limite des possibilités de détection des appareils actuels. Mais on observe cette formation de radicaux si l'on ajoute au produit chauffé une petite quantité de poudre de cuivre. On obtient alors, à 114°C, un signal très important, correspondant à des teneurs de 10^{18} à 10^{20} radicaux/cm^3. La présence de poudre de cuivre, outre son effet accélérateur considérable, conduit donc à une transposition radicalaire.

Il apparaît donc que la transposition thermique des bromures alléniques (I) en diènes conjugués (II) est une réaction complexe. Il est possible qu'elle se fasse par deux mécanismes concurrents, et les données actuellement disponibles ne permettent pas de préciser les contributions respectives de ces mécanismes, ni de biens séparer les facteurs qui favorisent l'un ou l'autre. Il semble cependant certain qu'un mécanisme radicalaire intervient, et devient pratiquement exclusif quand on opère en présence de cuivre divisé.

(*) Séance du 4 août 1969.

(1) N. Lumbroso-Bader, É. Michel et C. Troyanowsky, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 189.

(2) É. Michel et C. Troyanowsky, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 536.

(3) W. Smadja, *Thèse*, Paris, 1965.

(4) Mesures faites par M. Garreau, Laboratoire de Chimie, E. N. S.

(Mme S. C. : *Laboratoire de Chimie organique;*
É. M. et C. T. : *Laboratoire de Chimie physique,*
École supérieure de Physique et Chimie,
10, *rue Vauquelin, 75-Paris, 5*^{e}.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse totale de stéroïde I : Synthèse totale de l'équilénine racémique.* Note (*) de M. **Alain Horeau**, Mlle **Élisabeth Lorthioy** et M. **Jean-Paul Guetté**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La synthèse totale de l'équilénine 11 réalisée depuis trente ans [1] avait précédemment échoué par suite de la difficulté rencontrée pour obtenir la jonction *trans* des noyaux C et D telle qu'elle existe dans l'hormone naturelle. Robinson [2] avait montré, en effet, que la méthylation angulaire de la cétone 9 conduit à l'isoéquilénine.

Récemment, Birch [3] a préparé l'acide 7 par méthylation angulaire de l'énolate provenant de la réduction par le lithium dans l'ammoniac liquide du cétoacide éthylénique 12. Ce dernier est lui-même un précurseur de la cétone 9 dans la synthèse de Robinson. La méthylation de l'énolate selon Birch n'est cependant pas stéréospécifique et l'auteur ne peut éviter la formation du diastéréoisomère de l'acide 7 qui conduit à l'isoéquilénine.

Nous présentons ici une synthèse stéréospécifique du cétoacide 7 à partir de matières premières aisément accessibles.

L'action du magnésien du bromo-2 méthoxy-6 naphtalène 1 sur l'éther d'énol de la méthyl-2 cyclopentane dione-1.3, 2 dans le THF conduit à la cétone éthylénique 3 [4].

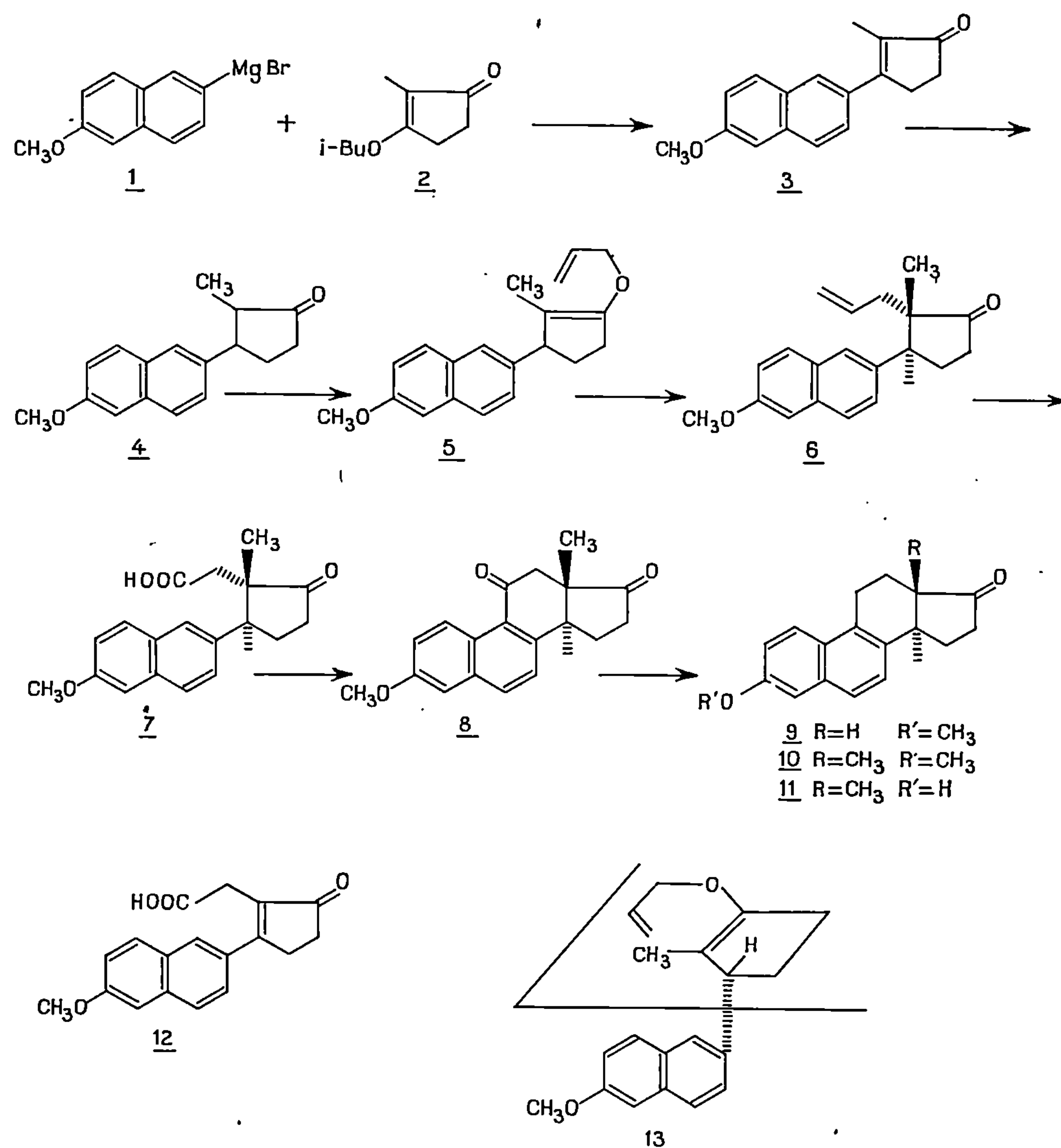
Par réduction catalytique en présence de palladium sur charbon de la cétone 3, on obtient un mélange des cétones 4 *cis* et *trans* [5]. L'allylation du mélange des cétones 4 est réalisée suivant la technique de Lorette et Howard [6]. Dans un premier temps, on forme l'éther d'énol 5 par action de l'alcool allylique en présence de diméthoxy-2,2 propane. Par simple chauffage, l'éther d'énol 5 subit le réarrangement de Claisen et conduit à la cétone allylée 6 (F 90°) avec un rendement de 80 %. La spectrographie R. M. N. indique clairement que le reste allyle est introduit uniquement dans la position portant le méthyle (CH_3, singulet : $0{,}70.10^{-6}$; OCH_3, singulet : $3{,}88.10^{-6}$).

L'unicité du signal du méthyle angulaire et l'analyse en chromatographie sur couche mince laissent supposer que l'on obtient un seul diastéréoisomère de la cétone 6. La suite des réactions permet d'attribuer à cette cétone la stéréochimie indiquée sur la formule, qui engendrera par cyclisation la jonction *trans* des cycles C et D.

L'oxydation de la double liaison de la cétone 6 est réalisée par le permanganate de potassium. On isole le cétoacide 7, F 154°.

La cyclisation du cétoacide 7 par l'acide polyphosphorique conduit à la dicétone 8, F 224° (CH_3, angulaire : singulet, 0,85.10⁻⁶; OCH_3 : 3,88.10⁻⁶). Cette cétone est pure en chromatographie sur couche mince.

L'hydrogénolyse de la dicétone 8 en présence de palladium sur charbon et d'acide perchlorique dans l'acide acétique donne 70 % de méthoxy-



équilénine racémique 10. F 186° [litt. (1), (7), F 185-186°,5]. R. M. N., CH_3 angulaire : 0,80.10⁻⁶; OCH_3 : 3,84.10⁻⁶.

L'issue de la synthèse confirme notre hypothèse concernant l'unicité et la stéréochimie de la cétone 6. Il est possible d'expliquer la stéréospécificité du réarrangement de Claisen à l'aide du schéma 13 : l'entrée du reste allyle est nettement favorisée du côté de l'hydrogène par rapport au naphtyle.

Puisque cette synthèse totale conduit intermédiairement à un acide, nous envisageons de réaliser la préparation de l'hormone naturelle et de son antipode après dédoublement de l'acide 7.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) W. E. BACHMANN, W. COLE et A. L. WILDS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 824.
(2) A. J. BIRCH, R. JAEGER et R. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 582.
(3) A. J. BIRCH, G. S. R. SUBBA RAO, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2763.
(4) C. TARD, H. LAPIN et A. HOREAU, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3644.
(5) H. A. WEIDLICH et M. MEYER-DELIUS, *Chem. Ber.*, 72, 1939, p. 1941.
(6) N. B. LORETTE et W. L. HOWARD, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 521 et 26, 1961, p. 3112.
(7) W. S. JOHNSON, J. W. PETERSON et C. D. GRUTSCHE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2942.
(8) Les analyses élémentaires des produits intermédiaires nouveaux sont en bon accord avec les valeurs calculées.

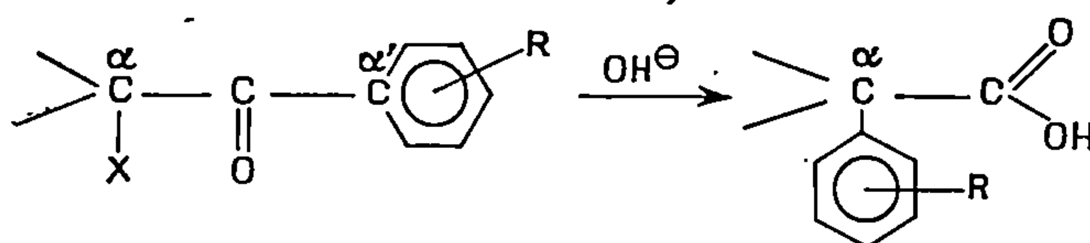
(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France,*
11, *place Marcelin-Berthelot*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Stéréochimie de la transposition dite « quasi-Favorsky ».*

Note (*) de Mmes DENISE BAUDRY et MICHELINE CHARPENTIER-MORIZE, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

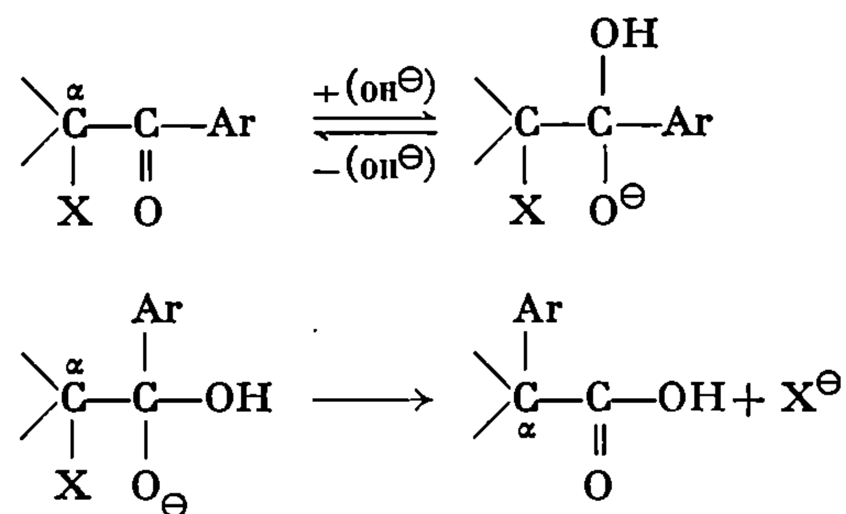
En présence de NaOH solide ou de Ag_2O le *trans*-benzoyl-1 bromo-1 *t*-butyl-4 cyclohexane (Br axial) conduit à l'α-cétol correspondant et à l'acide résultant de la transposition dite « quasi-Favorsky ». Ces deux réactions s'effectuent avec inversion de la configuration du carbone porteur de l'halogène. Ce résultat confronté aux données de la bibliographie montre que la transposition de « quasi-Favorsky » s'effectue au moins selon deux mécanismes, l'un avec inversion, l'autre avec racémisation du carbone initialement porteur de l'halogène.

L'action de la soude solide ou d'Ag_2O sur une cétone α-halogénée aromatique ne comportant pas d'hydrogène en α', conduit fréquemment, à côté d'autres composés, à des acides de transposition. Ces derniers résultent de la migration du carbone α' avec son doublet électronique sur le carbone α porteur de l'halogène [(1) à (6)] :



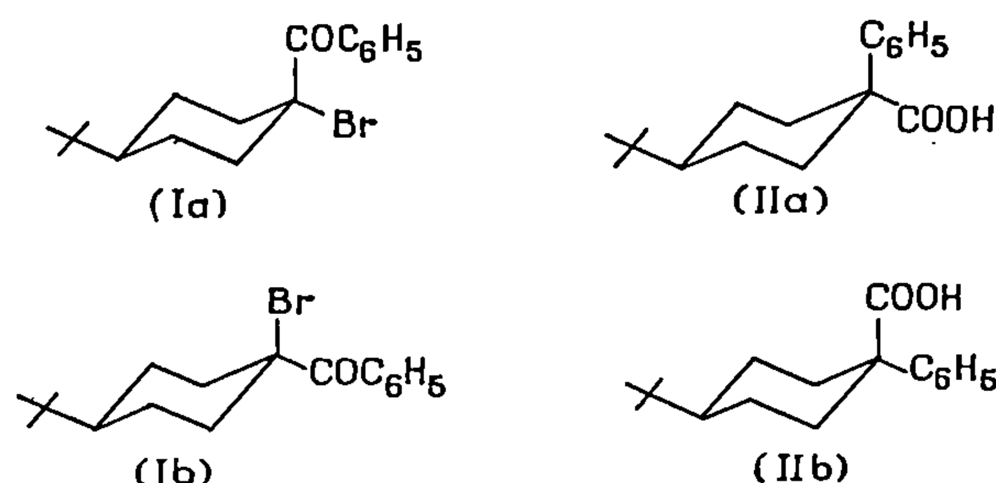
Cette transposition, dite « quasi-Favorsky », a été mise en évidence pour la première fois par Sackur et Tchoubar (1).

Le mécanisme proposé par ces auteurs est du type « semi-benzilique » [(1), (7), (11)] et implique donc une inversion du carbone α initialement porteur de l'halogène :



Cette inversion n'avait pas encore été mise en évidence. C'est pourquoi nous avons étudié la transposition des cétones α-bromées (I *a*) et (I *b*) (8)

devant conduire respectivement aux acides (II *a*) et (II *b*) [9], si cette réaction s'effectue réellement par le mécanisme « semi-benzilique » :

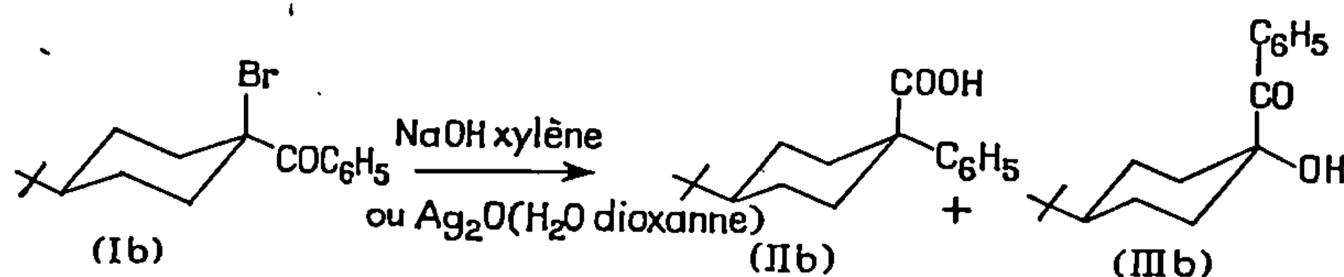


Les conditions réactionnelles que nous avons adoptées sont celles décrites le plus souvent par les auteurs : la soude solide en suspension dans le xylène ou l'oxyde d'argent fraîchement précipité en suspension dioxannique aqueuse. A côté des acides de transposition (II) nous avons essentiellement isolé les α-cétols de substitution (III) [8] accompagnés d'autres composés non encore identifiés.

Dans toutes les expériences effectuées, le rendement en acides de transposition est de l'ordre de 8 % avec la soude solide, et de l'ordre de 50 % avec Ag_2O. Ces acides ainsi que les cétols ont été dosés par C. P. G.

Les résultats obtenus à partir de la cétone (I *a*) ne permettent pas d'avoir de renseignements sur le déroulement stérique de la transposition : nous avons constaté, en effet, que cette cétone dans les milieux réactionnels étudiés s'isomérise partiellement en cétone (I *b*).

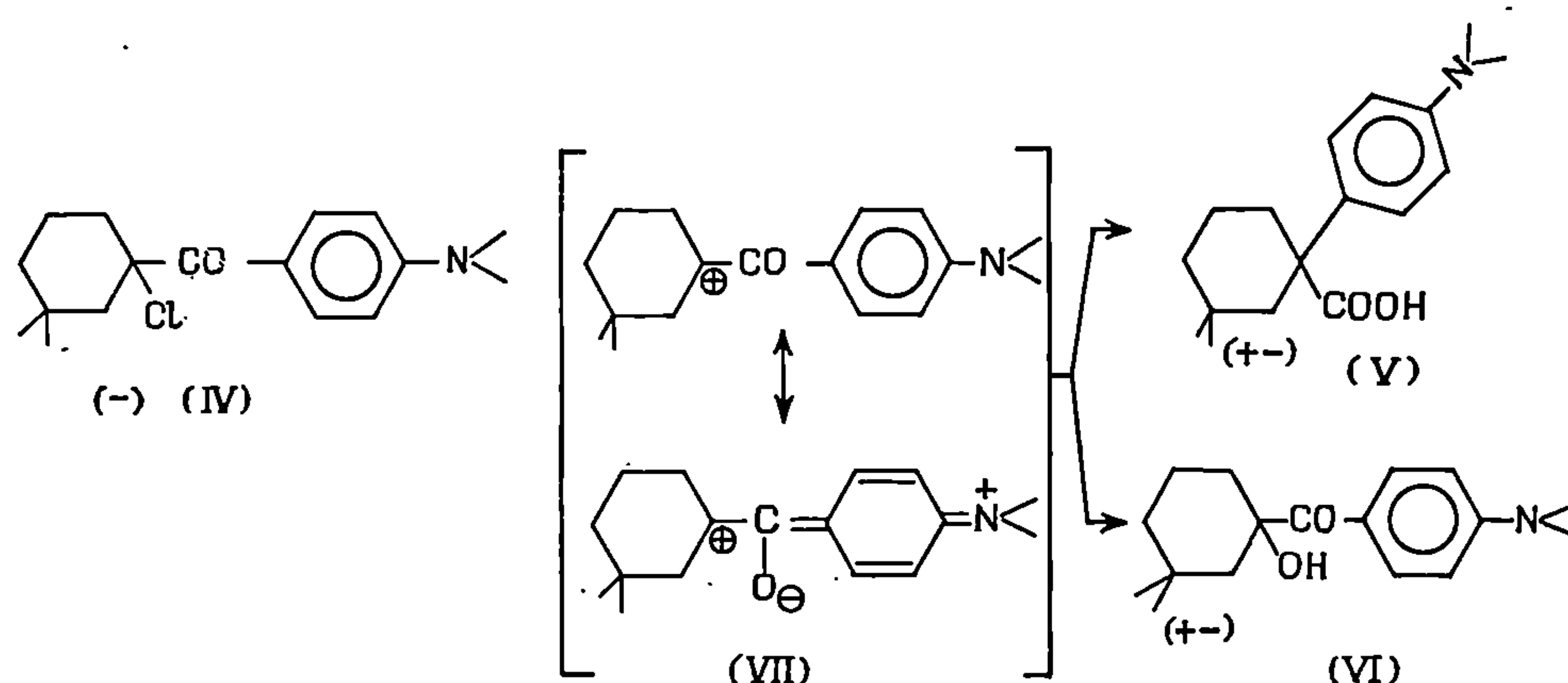
La transposition de la cétone (I *b*) en présence tant de NaOH que de Ag_2O conduit intégralement à l'acide (II *b*) résultant d'une inversion sur le carbone α. Comme produit de substitution seul le cétol (III *b*) résultant de la même inversion se forme parallèlement : la présence du cétol isomère (OH axial) n'a pu être mise en évidence [10].



L'inversion totale observée avec la cétone (I *b*) permet donc d'affirmer que dans ce cas, la transposition dite « quasi-Favorsky » s'effectue effectivement par le mécanisme « semi-benzilique ».

Cette conclusion est en contradiction avec celle de Smissman et coll. [[4], [6]] qui, lors de la déshalogénation de la cétone α-chlorée (IV)

optiquement active par la soude solide en suspension dans le xylène, ont obtenu l'acide (V) entièrement racémique accompagné du cétol (VI) également racémique.



Il est vraisemblable, comme le suggèrent ces auteurs, que dans ce cas l'azote favorise la formation de l'ion céto-carbonium intermédiaire (VII) qui serait responsable de la racémisation observée tant pour la formation de l'acide (V) que pour celle du cétol (VI).

Les résultats que nous décrivons ici, obtenus à partir d'un composé plus simple ne comportant pas d'hétéroatome, suggèrent que la transposition dite « quasi-Favorsky » doit le plus souvent s'effectuer par le mécanisme « semi-benzilique ».

(*) Séance du 21 juillet 1969.

(1) O. Şackur et B. Tchoubar, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 1020.

(2) C. L. Stevens et E. Farkas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5352.

(3) H. Larramona, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 190.

(4) E. E. Smissman et G. Hite, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 3375.

(5) D. N. Kevill et N. H. Cromwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 499.

(6) E. E. Smissman et J. L. Diebold, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4005.

(7) Ce mécanisme avait été proposé par Favorsky lui-même (*J. Soc. Chim. russe*, 46, 1914, p. 1097; 50, 1918, p. 582) pour interpréter toutes les transpositions de cétones α-halogénées qu'il avait mises en évidence.

(8) La synthèse et l'identification de ces composés seront publiées par ailleurs.

(9) La synthèse et l'identification de ces acides ont été faites par S. Sicsic et Z. Welvart (résultats encore inédits).

(10) L'inversion observée lors de la formation de ce cétol peut s'expliquer, soit par une S_N2 directe sur le carbone porteur de l'halogène, soit, plus vraisemblablement, par la formation intermédiaire d'un époxyalcool [(2), (11)]. En effet, globalement, ce dernier processus implique également une inversion.

(11) B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1363.

(*Groupe de Recherches n° 12,*
Laboratoires du C. N. R. S.,
2 *à* 8, *rue Henri-Dunant,* 94-*Thiais,*
Val-de-Marne.)

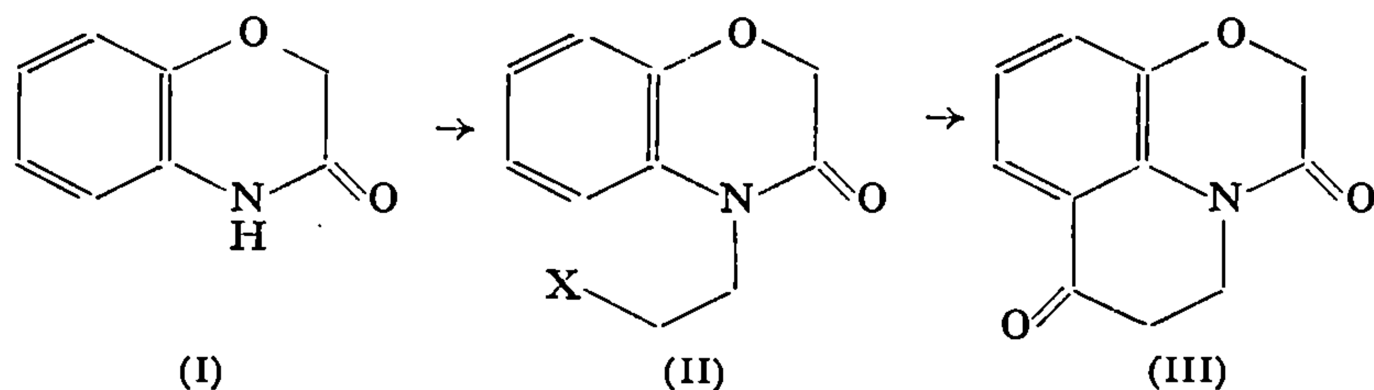
CHIMIE ORGANIQUE.. — *Application de la réaction de Michaël à l'oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4. Oxa-1 oxo-3 julolidine et dérivés.* Note (*) de MM. Henri Técher, Marcel Pesson et Marc Lavergne, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 réagit facilement avec l'acrylonitrile et les esters acryliques. L'acide obtenu par hydrolyse des composés d'addition, cyclisé par l'acide polyphosphorique, conduit à la dioxo-3.6 oxa-1 julolidine dont la structure est démontrée. Étude de quelques dérivés de cette cétone hétérocyclique.

Il est connu que l'atome d'hydrogène de l'oxo-3 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (I) a un caractère acide : les sels des métaux alcalins, facilement alkylables par les halogénures d'alkyles, conduisent aux dérivés substitués en 4 [(1), (2)].

Nous avons étudié le comportement de (I) dans la réaction de Michaël avec l'acrylonitrile et les esters acryliques.

L'action de l'acrylonitrile sur la dihydro-2.3 oxo-3 benzoxazine-1.4 dissoute dans le tert. butanol à 60°, en présence d'une quantité catalytique de ter.-BuOK, fournit (Rdt 89 %) l'oxo-3 (β-cyanoéthyl)-4 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (II, X = CN), F 125° (3); spectre infrarouge (KBr) : $\nu(C\equiv N)$ 2 260 cm^{-1}, $\nu(C=O)$ 1690 cm^{-1}. De même, l'acrylate de méthyle donne (Rdt 82 %) l'oxo - 3 (β - méthoxycarbonyléthyl) - 4 dihydro - 2.3 benzoxazine-1.4 (II, X = $COOCH_3$), F 66° et l'acrylate d'éthyle, l'oxo-3 (β-éthoxycarbonyléthyl)-4 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (II, X = $COOC_2H_5$) (Rdt 88 %), liquide $É_{0,05}$ 136° : n^{25} 1,5476. La cyanoéthylation est améliorée (Rdt 95 %) dans le D. M. F., avec le triton B pour catalyseur.



L'oxo-3 (β-carboxyéthyl)-4 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (II, X = COOH), F 166° est aisément accessible par hydrolyse [H_2SO_4 (1 vol.), eau (1 vol.) acide acétique (1 vol.), reflux] du nitrile (II, X = CN) (Rdt 84 %) ou par saponification (NaOH, 2N/reflux) des esters (II, X = $COOCH_3$) et (II, X = $COOC_2H_5$ (Rdt 86-88 %).

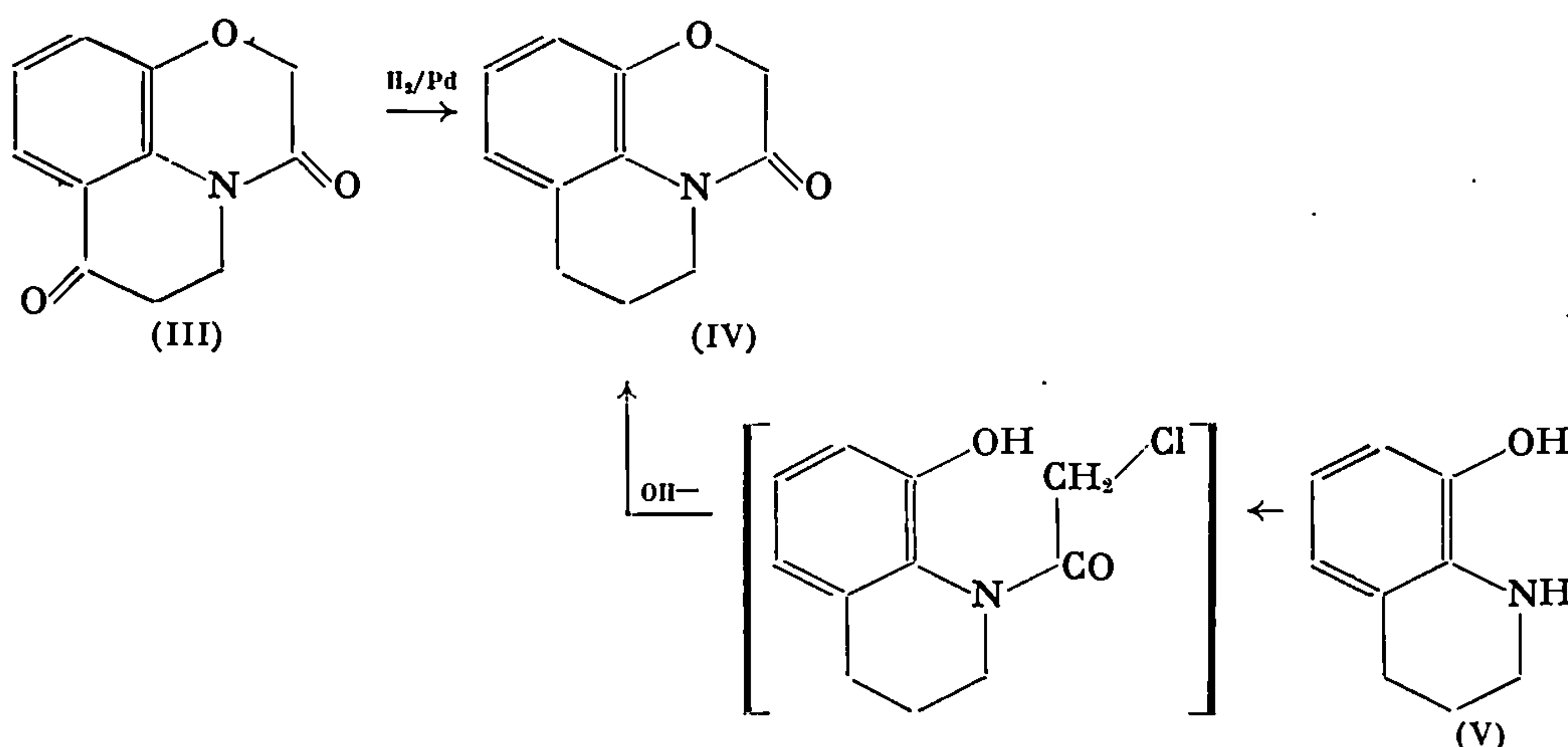
Soumis à l'action de l'acide polyphosphorique chaud (65-95°), l'acide (II : X = COOH) se cyclise et donne (Rdt 85 %) la dioxo-3.6 oxa-1

julolidine (III), F 138°; spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O) 1690 cm^{-1} et 1676 cm^{-1}; oxime, F 238°.

La structure de (III) a été prouvée par les réactions suivantes :

a. La cétone, en solution dans l'acide acétique, soumise à l'hydrogénation catalytique (charbon palladié à 5 %) donne, après absorption de 2 moles d'hydrogène, l'oxa-1 oxo-3 julolidine (IV), F 110°; spectre infrarouge (KBr) ν(C=O) 1680 cm^{-1}. (IV) est identique (spectre infrarouge) au produit obtenu par cyclisation (NaOH, N) de la chloracétyl-1 hydroxy-8 tétrahydro-1.2.3.4 quinoléine, huile incristallisable, elle-même préparée par action du chlorure de chloracétyle, sur l'hydroxy-8 tétrahydro-1.2.3.4 quinoléine (V) ([4]), dans le benzène, en présence de triéthylamine.

b. La réduction de (IV) par l'aluminohydrure de lithium dans le T. H. F. donne l'oxa-1 julolidine (propylène-4.5 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4), $É_{0,03}$ 86°; n_D^{25} 1,5913, identique au produit déjà décrit ([5]).

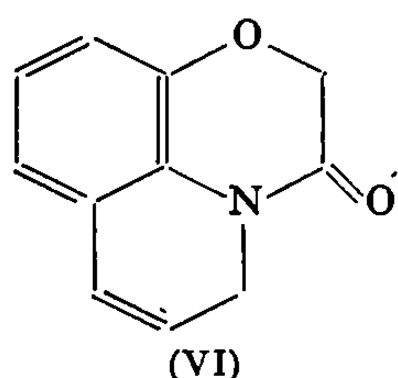


Le composé (III), par son carbonyle cétonique a permis la préparation de dérivés de l'hétérocycle. La réduction par l'hydroborure de potassium dans l'isopropanol (Rdt 66 %) ou mieux par le nickel de Raney dans l'éthanol (Rdt 89 %) donne l'hydroxy-6 oxa-1 oxo-3 julolidine (VII, X = OH), F 156°; spectre infrarouge (KBr) : ν(OH) 3 440 cm^{-1} et ν(CO) 1660 cm^{-1}.

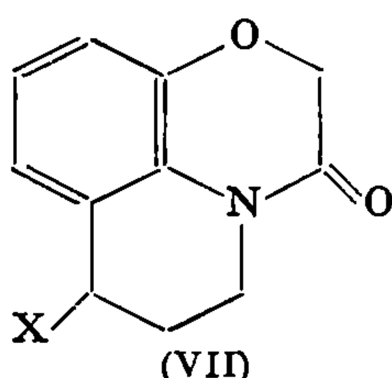
Traité par l'anhydride acétique, l'alcool (VII, X = OH) fournit un dérivé acétylé (VII, X = CH_3COO), F 126° dont la pyrolyse à 210° en présence de $KHSO_4$ permet l'obtention de l'oxo-3 (propène-2') ylène-4.5 dihydro-2.3 benzoxazine-1.4 (VI), F 100° (Rdt 84 %); spectre infrarouge (KBr) : ν(C=O) 1670 cm^{-1}, qui hydrogénée (charbon palladié à 5 %, éthanol) donne le produit saturé (IV).

L'alcool (VII, X = OH), très réactif du fait de sa position benzylique conduit, par simple mélange à 20° avec HCl aqueux concentré, à la chloro-6 oxa-1 oxo-3 julolidine (VII, X = Cl), F 120° (Rdt 95 %). L'atome

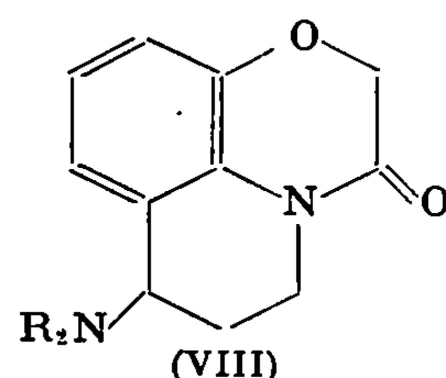
d'halogène de ce composé se prête facilement aux réactions nucléophiles avec les amines secondaires en excès.



(VI)



(VII)



(VIII)

Ainsi la pyrrolidine, dans l'alcool à reflux, conduit à l'oxa-1 oxo-3 pyrrolidino-6 julolidine (VIII, $NR_2 = NC_4H_8$), F 77° (Rdt 45 %); la pipéridine et la morpholine donnent respectivement l'oxa-1 oxo-3 pipéridino-6 julolidine (VIII, $NR_2 = NC_5H_{10}$) (Rdt 67 %), F 106° et la morpholino-6 oxa-1 oxo-3 julolidine (VIII, $NR_2 = NC_4H_8O$) (Rdt 67 %), F 125°.

L'amino-6 oxa-1 oxo-3 julolidine (VIII, R = H), F 120° est aisément obtenue (Rdt 83 %) par réduction ($H_2/PtO_2/AcOH$) de l'oxime de la cétone (III). La réaction de Leuckart, appliquée à (III) fournit un dérivé formylé (VIII, : $NR_2 = NHCHO$), F 198°, dont l'hydrolyse acide conduit à la même amine primaire. Cette dernière, traitée par le mélange formol-acide formique au reflux, donne (Rdt 52 %) la diméthylamino-6 oxa-1 oxo-3 julolidine (VIII, $R_2 = (CH_3)_2$), F 92°, identique à celle provenant de l'alkylation de la diméthylamine, dans le toluène à 110°, par la chloro-6 oxa-1 oxo-3 julolidine (VII, X = Cl).

Les réactions indiquées ci-dessus ont été étendues à d'autres dihydro-2.3 oxo-3 benzoxazine-1.4 et seront décrites dans une autre publication.

(*) Séance du 11 août 1969.

(1) H. L. Wheeler et B. Barnes, *Amer. Chem. J.*, 20, 1898, p. 560.
(2) J. D. Loudon et J. Ogg, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 739.
(3) Tous les produits ont donné des résultats analytiques satisfaisants.
(4) C. J. Cavallito et Th. H. Haskell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 66, 1944, p. 1166.
(5) H. Isler, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 1756.

(*Laboratoire Roger Bellon,*
Service de Recherches,
159, *avenue du Roule,*
92-*Neuilly, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Rôle des halogénures de magnésium dans le comportement de l'époxy-1.2-cyclohexane vis-à-vis d'organomagnésiens méthylés.* Note (*) de MM. **Michel Pédoussaut** et **Hubert Coudane**, transmise par M. Henri Normant.

L'action des réactifs de Grignard, R—Mg—X, sur l'époxy-1.2-cyclohexane peut conduire à divers composés. Les proportions de ceux-ci varient considérablement avec la nature de X (X = I, Br et Cl).

De nombreux travaux ont porté sur l'action d'organomagnésiens sur l'époxy-1.2-cyclohexane [(1) à (11)]. Nos résultats différant de ceux indiqués par la littérature, nous avons repris cette étude en utilisant des halogénures de méthylmagnésium, CH_3-Mg-X, où X représente I, Br et Cl.

Les produits dont nous aurons à parler, sont :

A : méthylcyclopentylcarbinol;
A′ : cyclopentanecarboxaldéhyde;
B : méthyl-1 cyclohexanol-1;
B′ : cyclohexanone;
C : *trans*-méthyl-2 cyclohexanol-1;
D_X : halo-2 cyclohexanol-1 (X = I, Br et Cl).

Les manipulations ont été faites en utilisant 0,05 mole d'époxyde pour 0,07 mole d'organométallique. Les résultats expérimentaux sont groupés dans le tableau suivant :

TABLEAU DE RÉSULTATS.

Réaction n°	Réactif.	Cond. opérat.	A.	B.	C.	D_X.
1...	CH_3—Mg—I	45 mn, $Et_2^{\nearrow}O$, $\Delta^{80°C}_{1\,h}$	43	22	–	–
2...	CH_3—Mg—Br	45 » » »	54	3	5	–
3...	CH_3—Mg—Cl	45 » » »	5	–	8	(a)
4...	CH_3—Mg—I	45 »	Quelques %		–	60 (b)
5...	CH_3—Mg—Br	45 »	Quelques %		–	55 (c)
6...	CH_3—Mg—I	45 » $Et_2^{\nearrow}O$, $\Delta^{80°C}_{1/4\,h}$	15	21	–	–
7...	CH_3—Mg—Br	45 » » »	56	4,	5	–
8...	MgI_2, Et_2O	45 »	–		–	85 (b)
9...	$MgBr_2$, Et_2O	45 »	–		–	90 (c)
10...	MgI_2, Et_2O	45 » $Et_2^{\nearrow}O$, $\Delta^{80°C}_{1\,h}$	Répartition : A′/B′ = 17/8			–
11...	$MgBr_2$, Et_2O	45 » » »	Répartition : A′/B′ = 9/1			–

(a) X = Cl. Repéré (% non calculé).
(b) X = I.
(c) X = Br.

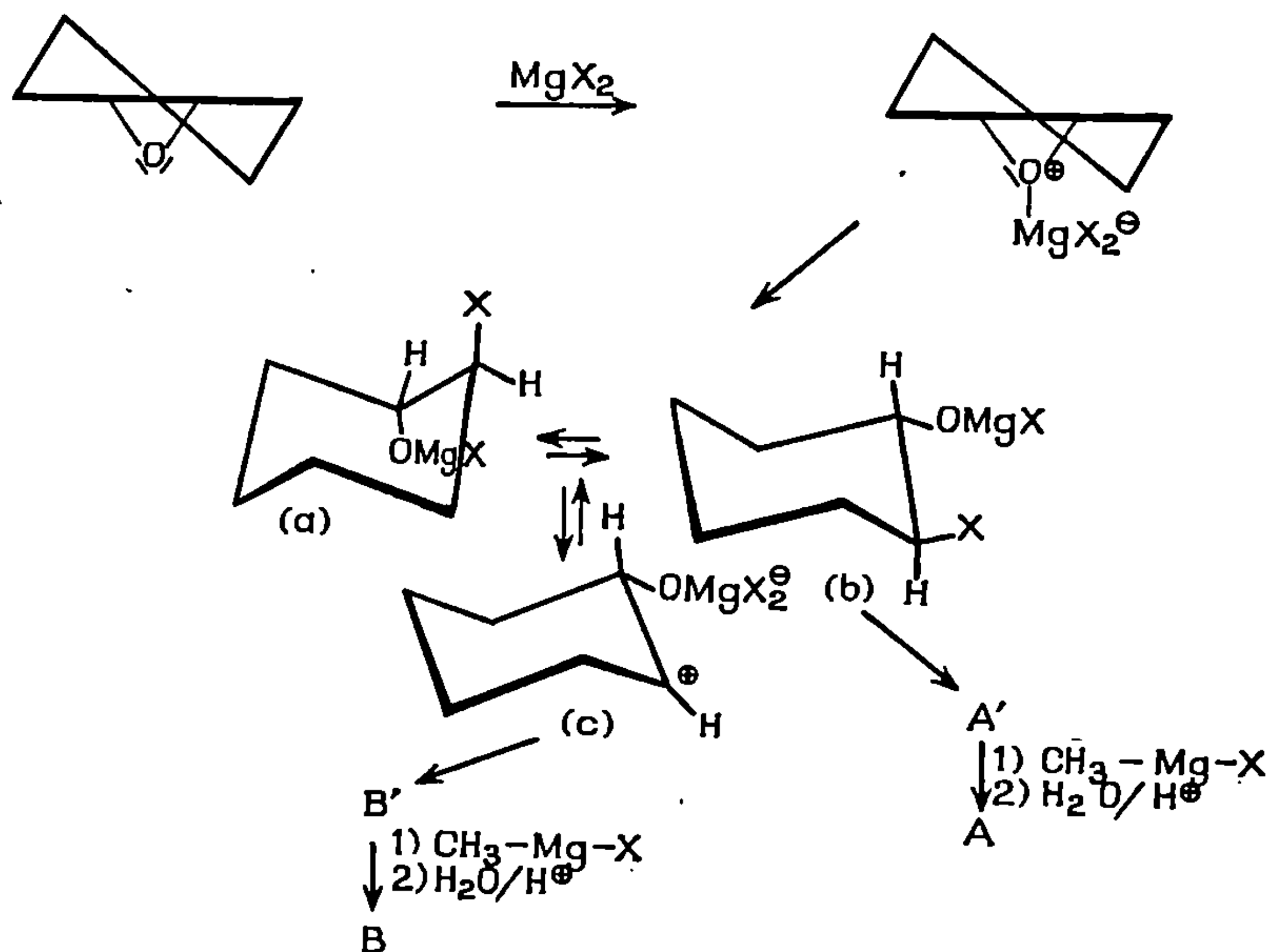
Il faut remarquer dans les réactions 1, 2 et 3 les différences de rendements globaux et les pourcentages de B, non mentionnés par la littérature.

Les réactions 4 et 5 permettent d'isoler des halohydrines dont la configuration *trans* a été démontrée par la méthode de Bartlett ([12]).

Les réactions 6 et 7, avec un temps de chauffage plus faible, montrent une différence de comportement entre l'iodure et le bromure de méthylmagnésium.

Le rôle des halogénures de magnésium a été montré par les réactions (8, 9), indiquant la formation d'halohydrines *trans*, et (10, 11), montrant la répartition des produits carbonylés après réarrangement.

A partir de ces résultats expérimentaux, nous proposons pour expliquer le comportement de l'époxy-1.2-cyclohexane vis-à-vis d'organomagnésiens méthylés, le schéma suivant :



D'après les réactions (4, 5) et (8, 9) l'attaque préliminaire des halogénures de magnésium est le premier stade de la réaction. Une fois l'alcoolate de magnésium formé, il faut examiner les possibilités de réarrangement. Il y a un équilibre conformationnel entre (*a*) et (*b*); le passage à un produit carbonylé, en proposant selon House un état de transition cyclique, ne conduit qu'à A'. L'absence d'halohydrines *cis* dans les réactions (4, 5), la présence de produit d'addition sur B', la non-transformation de A' en B' sous nos conditions expérimentales, la faible probabilité de passage de l'alcoolate *trans* au *cis* lors .du chauffage, nous suggèrent les équilibres écrits entre (*a*), (*b*) et (*c*); la structure (*c*) permet d'obtenir B par migration d'hydrure, puis par addition de l'organométallique. Les équilibres sont déplacés vers ((*c*) si la rupture de la liaiosn C—X est plus facile.

Une fois les réarrangements opérés, nous sommes en présence d'une sorte de « compétition interne » entre l'addition du magnésien sur A' et celle sur B', dont l'étude plus précise est en cours. Nous avons d'ailleurs

vérifié la plus grande réactivité de A' par rapport à celle de B' vis-à-vis de l'iodure de méthylmagnésium, avec les mêmes conditions opératoires.

L'halogène de l'organométallique joue un rôle important dans le déroulement de la réaction : avec l'iode ou le brome les rendements sont assez élevés, mais la répartition entre A et B varie. Dans la réaction (3), par contre, le rendement est très faible. Les différences de répartition de A et B dans les réactions (1) et (2) peuvent s'expliquer par un déplacement des équilibres entre (*a*), (*b*) et (*c*) vers (*c*).

Enfin il faut signaler que le magnésien symétrique conduit uniquement à C. L'étude de l'action d'organocadmiens et d'organozinciques méthylés sur l'époxy-1.2-cyclohexane est actuellement en cours; les résultats qui sont déjà acquis, semblent permettre une discussion se basant sur un schéma analogue à celui proposé ici.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) GODCHOT et BEDOS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 37, 1925, p. 1451.
(2) GODCHOT, CAUQUIL et BEDOS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 43, 1928, p. 521.
(3) GODCHOT et CAUQUIL, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 375 et 955.
(4) VAVON et MITCHOVITCH, *Comptes rendus*, 186, 1928, p. 702.
(5) MITCHOVITCH et STOJILKOVIC, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2080.
(6) BEDOS, *Comptes rendus*, 189, 1929, p. 255.
(7) TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 198, 1934, p. 360.
(8) TIFFENEAU et TCHOUBAR, *Comptes rendus*, 207, 1938, p. 918.
(9) TIFFENEAU, TCHOUBAR et LE TELLIER, *Comptes rendus*, 216, 1943, p. 856.
(10) BARTLETT et BERRY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 2683.
(11) HOUSE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5083.
(12) BARTLETT et ROSENWALD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, p. 1990.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Faculté des Sciences,
91-Orsay, Essonne
et *Institut Universitaire de Technologie,*
Département de Chimie,
91-Orsay, Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches dans la série des azoles. Halogénation de pyrazoles substitués en position 4.* Note (*) de MM. **Philippe Bouchet, José Elguero, Robert Jacquier** et Mlle **France Forissier**, transmise par M. Max Mousseron.

La structure bromo-4 isopyrazole pour les produits intermédiaires de la bromation des trialcoyl-3.4.5 pyrazoles est confirmée. Une nouvelle structure est proposée pour le trimère résultant de la bromation du méthyl-4 pyrazole. Enfin, l'iodation de ce même pyrazole conduit à l'iodo-3(5) méthyl-4 pyrazole, en accord avec les résultats de la littérature.

Poursuivant nos recherches sur l'halogénation des pyrazoles substitués en position 4 [1], nous avons repris l'étude de la bromation et de l'iodation des alcoyl-4 pyrazoles.

La bromation (par le brome ou par le N-bromosuccinimide) du triméthyl-3.4.5 pyrazole (I) [6] conduit d'après Closs et Heyn [3] au triméthyl-3.4.5 bromo-4 isopyrazole (II), produit instable caractérisé par son spectre R. M. N.; si la bromation est effectuée en présence de méthanol, les mêmes auteurs isolent la triméthyl-3.4.5 méthoxy-5 pyrazolénine (III), pour la formation de laquelle nous proposons le mécanisme suivant :

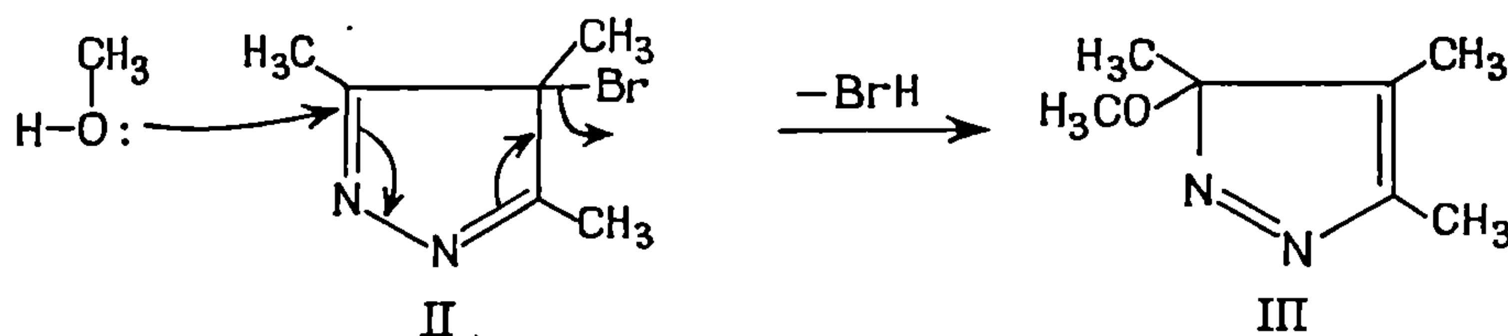
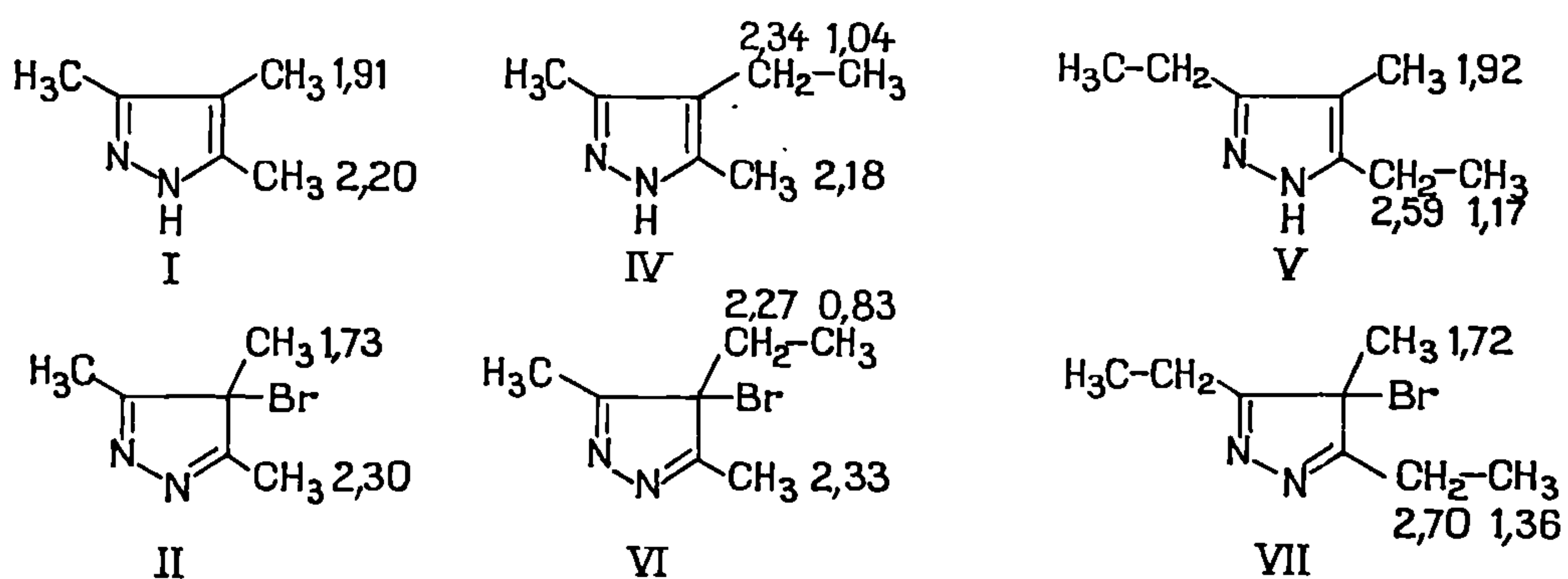


Tableau I.

Spectres R.M.N. des pyrazoles (dans le $CDCl_3$*) et des produits de bromation (dans* $CHCl_3$-CCl_4*).* Déplacements chimiques en parties par million.



Pour vérifier la structure de l'intermédiaire (II), nous avons répété la réaction de bromation [dans un mélange $CHCl_3$-CCl_4 à froid : mode opératoire (*b*) de Closs et Heyn ([3]), p. 471] du diméthyl-3.5 éthyl-4 pyrazole (IV) et du diéthyl-3.5 méthyl-4 pyrazole (V).

Les résultats obtenus (tableau I) démontrent sans ambiguïté la structure bromo-4 isopyrazolique des intermédiaires (II), (VI) et (VII).

Hüttel, Wagner et Jochum ([4]) ont décrit un trimère (F 167-168°) obtenu lors de la bromation du méthyl-4 pyrazole (VIII). Nous avons repréparé ce produit (F 164-166°; analyse : trouvé %, C 59,31 ; H 5,79) afin de préciser sa structure; la relative simplicité des spectres R. M. N. enregistrés dans différents solvants (tableau II) n'est compatible qu'avec la structure symétrique (IX), différente de celles proposées par Hüttel, Wagner et Jochum ([4]).

Tableau II.

Spectres R.M.N. du méthyl-4 di-(méthyl-4' pyrazolyl-1)-3.5 pyrazole (IX)
(le signal du proton D est élargi par couplage avec le méthyle A).
Déplacements chimiques en parties par million.

IX

Solvant	A.	B.	C.	D.	E.
$CDCl_3$	2,13	2,34	7,55	7,71	–
DMSO-d_6	2,09	2,19	7,59	7,93	11,0
$CDCl_3$-C_6H_6 (1 : 1)	1,96	2,28	7,48	7,56	–
CF_3-CO_2H	2,36	2,19	8,29	8,19	–

Tableau III.

Spectres R. M. N. de l'iodo-3(5) méthyl-4 pyrazole.
Déplacements chimiques en parties par million.

X

Solvant	A.	B.	C.
$CDCl_3$	2,00	7,31	12,0
DMSO-d_6	1,91	7,37	–

Hüttel, Shäfer et Jochum ([5]) ont attribué au produit d'iodation du méthyl-4 pyrazole (VIII), la structure iodo-3 (5) méthyl-4 pyrazole (X). Par analogie avec les résultats ci-dessus concernant la bromation, une structure iodo-4 méthyl-4 isopyrazole était envisageable. L'étude R. M. N. (tableau III) du produit [F 155-157°; litt. : F 159° ([5]); analyse : trouvé %, C 23,07; H 2,48] montre que la formule proposée par Hüttel est correcte.

(*) Séance du 9 juin 1969.

([1]) J. Elguero, R. Jacquier et H. C. N. Tien Duc, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1456.

([2]) R. Fusco, *Pyrazoles, pyrazolines, pyrazolidines, indazoles, and condensed rings*, Interscience, 1967.

([3]) G. L. Closs et H. Heyn, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 463.

([4]) R. Hüttel, H. Wagner et P. Jochum, *Ann. Chem.*, 593, 1955, p. 179.

([5]) R. Hüttel, O. Schäfer et P. Jochum, *Ann. Chem.*, 593, 1955, p. 200.

([6]) Tous les pyrazoles non bromés de la présente publication se trouvent décrits dans l'Ouvrage de Fusco ([2]) aux pages suivantes : (I), p. 460; (IV), p. 461; (V), p. 463; (VIII), p. 407.

(Équipe de Recherche associée au C. N. R. S. :
Laboratoire de Synthèse
et d'Étude physicochimique d'hétérocycles azotés,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur l'étude de l'équipement protéique d'une Cyanophycée* : Spirulina platensis (*Gom.*) *Geitler*. Note de MM. **Alain Cozzone** et **Félix Busson**, transmise par M. Paul Jaeger.

Les protéines de *Spirulina platensis* (Gom.) Geitler ont été extraites selon trois techniques différentes. Leur séparation en protéines cationiques et protéines anioniques a été réalisée par chromatographie sur résine échangeuse d'ions. La composition en aminoacides de chacun des deux groupes de protéines a été déterminée.

Les Cyanophycées [(1) à (5)] sont moins bien connues que les autres organismes végétaux qui occupent un niveau voisin dans l'échelle évolutive. L'étude de ces algues présente toutefois un double intérêt : d'une part, elles représentent l'une des premières formes de la vie, et d'autre part, elles possèdent d'importantes facultés d'adaptation aux conditions écologiques qui expliquent leur présence dans des milieux très divers.

Nous nous sommes intéressés à une algue bleue particulière : *Spirulina platensis* (Gom.) Geitler. Cette algue est à la fois très riche en protéines et pauvre en cellulose. Ce double caractère fait qu'elle est fréquemment utilisée comme aliment par plusieurs populations riveraines du lac Tchad (6).

Dans le présent travail, nous avons entrepris l'étude de l'équipement protéique de *S. platensis* en mettant tout d'abord au point une technique permettant d'extraire les protéines avec un rendement satisfaisant. Le matériel extrait a ensuite été fractionné en deux parties par chromatographie et la composition en aminoacides de chacune des deux fractions protéiques obtenues a été déterminée.

Extraction des protéines. — Trois techniques d'extraction des protéines de *S. platensis* provenant du Tchad ont été utilisées :

Technique 1. — Les algues sont suspendues dans un tampon phosphate de sodium (0,01 mole/l à pH 8,0) à raison de 1 g dans 9 cm^3. Elles sont soumises à l'action des ultrasons (appareil « Branson » S 125) pendant 1 à 10 mn. Les débris cellulaires sont éliminés par centrifugation à 20 000 $\vec{g}$ pendant 10 mn et la suspension est centrifugée 2 h à 105 000 $\vec{g}$. Les protéines du surnageant et du culot de centrifugation sont alors précipitées en présence de TCA (0) à 50 g/l. Elles sont dissoutes dans la soude décinormale et dosées selon la méthode de Lowry et coll. (7). Les quantités de protéines présentes dans le surnageant et dans le culot après divers temps d'action des ultrasons sont exprimées dans le tableau I.

Il apparaît qu'après des temps de traitement relativement élevés, le pourcentage de protéines solubilisées n'atteint que 75 à 78 % de l'ensemble des protéines.

Technique 2. — Les algues sont suspendues dans un tampon phosphate de sodium (0,01 mole/l à pH 8,0) à raison de 1 g dans 9 cm^3 et broyées sous pression constante (420 kg/cm^2). Les débris cellulaires sont éliminés et la suspension centrifugée à haute vitesse dans les conditions décrites

TABLEAU I.

Temps d'action des ultrasons (mn).	Protéines du surnageant (%).	Protéines du culot (%).
1	27,0	72,9
2	42,7	57,2
4	56,4	43,5
6	69,3	30,6
8	75,7	24,2
10	77,8	22,1

dans la technique 1. Les protéines du surnageant et du culot de centrifugation sont précipitées en présence de TCA à 50 g/l, dissoutes dans la soude décinormale et dosées.

Dans ces conditions d'extraction, il apparaît que 70 à 75 % de l'ensemble des protéines sont solubilisées.

Technique 3. — Cette technique est basée sur l'utilisation d'urée comme agent de solubilisation. Les algues sont suspendues dans un tampon phosphate de sodium (0,01 mole/l à pH 8,0) en présence d'urée à une concentration finale de 8 moles/l et broyées sous pression constante. La suspension est traitée selon la technique précédemment décrite et on dose alors les protéines du surnageant et du culot de centrifugation.

Dans ce cas, le pourcentage de protéines solubilisées atteint 91 à 93 % de la totalité des protéines. Cette technique permet donc d'extraire une fraction soluble très représentative de l'équipement protéique total de l'algue.

PRÉPARATION DES PROTÉINES CATIONIQUES ET ANIONIQUES. — Les protéines solubles extraites selon la technique 3 peuvent être séparées en deux groupes par chromatographie sur résine échangeuse d'anions.

La fraction surnageante obtenue après centrifugation à haute vitesse est dialysée pendant 16 h contre un tampon phosphate de sodium (0,01 mole/l à pH 8,0) contenant de l'urée à une concentration finale de 8 moles/l. Elle est ensuite chromatographiée dans une colonne de diéthylaminoéthylcellulose équilibrée avec le même tampon. Dans ces conditions, les protéines cationiques non retenues sur la résine sont éluées immédiatement après la sortie du premier volume de rétention. Par contre, les protéines anioniques restent adsorbées et ne sont éluées qu'après augmentation de la force ionique du tampon (tampon phosphate de sodium

à 0,3 mole/l à pH 8,0). Le rendement de la chromatographie en quantité de protéines est de 75 à 80 %.

On précipite ensuite les protéines cationiques et anioniques en présence de TCA à des concentrations finales respectives de 180 et 50 g/l et on les dose après dissolution dans la soude décinormale. Les résultats obtenus montrent que 25 à 27 % de la totalité des protéines éluées sont des protéines cationiques et que 73 à 75 % sont représentés par des protéines anioniques.

Il semble donc que la majorité des protéines de *S. platensis* possèdent un point isoélectrique inférieur à 8,0. Ce résultat est à rapprocher de celui que nous avons obtenu dans le cas de la bactérie *Escherichia coli* ([8]).

Composition en aminoacides des protéines cationiques et anioniques. — L'ensemble des protéines extraites selon la technique 3 ainsi que les protéines cationiques et anioniques séparées par chromatographie sont hydrolysées à 140°C pendant 24 h en présence de HCl à 6 moles/l. Leur composition respective en aminoacides est déterminée après analyse des hydrolysats dans un appareil automatique « Beckman-Spinco ». Les résultats obtenus figurent dans le tableau II.

Tableau II.

Aminoacide.	Milligrammes d'aminoacide/100 mg de protéine. Protéines totales.	Protéines cationiques.	Protéines anioniques.
Acide aspartique	11,0	10,4	14,1
Thréonine	5,4	4,8	5,0
Sérine	4,8	5,7	4,0
Acide glutamique	16,3	12,5	17,2
Proline	3,7	6,8	4,8
Glycine	5,4	5,7	5,9
Alanine	7,6	7,2	6,4
Valine	7,5	6,2	5,4
Méthionine	2,2	1,9	2,4
Acide diaminopimélique	Traces	0	Traces
Isoleucine	6,4	6,1	6,1
Leucine	10,4	9,0	9,0
Tyrosine	5,0	4,3	5,9
Phénylalanine	5,4	5,1	5,6
Hydroxylysine	0,5	0	0,7
Lysine	4,4	7,6	4,5
Histidine	1,8	Traces	0,9
Arginine	7,8	10,1	10,5

Certains aminoacides sont représentés en proportions analogues dans les protéines cationiques et anioniques : thréonine, glycine, isoleucine, leucine, arginine. Par contre, d'autres aminoacides présents dans les protéines anioniques sont peu ou pas représentés dans les protéines cationiques : hydroxylysine, histidine, acide diaminopimélique. Ces premières données

traduisent déjà des différences de composition significatives entre les deux types de protéines considérés.

Cette étude de l'équipement en protéines de *S. platensis* constitue un travail préliminaire. L'obtention de fractions renfermant un nombre limité de constituants nous permettra de réaliser dans l'avenir une étude plus précise du matériel protéique de cette algue.

(1) G. E. Fogg, *Bacteriol. Rev.*, 20, 1956, p. 148.
(2) O. Holm-Hansen, *Annu. Rev. Microbiol.*, 22, 1968, p. 47.
(3) N. J. Lang, *Annu. Rev. Microbiol.*, 22, 1968, p. 15.
(4) P. Échlin et I. Morris, *Biol. Rev.*, 40, 1965, p. 143.
(5) G. Clément, C. Giddey et R. Menzi, *J. Sci. Food Agri.*, 18, 1967, p. 497.
(6) J. Léonard et P. Compère, *Bull. Jard. bot. nat. belg.*, 37, 1967, p. 1.
(7) O. H. Lowry, N. H. Rosebrough, A. L. Farr et R. J. Randall, *J. Biol. Chem.*, 193, 1951, p. 265.
(8) A. Cozzone, *Thèse*, Marseille, 1969.
(9) Abréviation : TCA = acide trichloroacétique.

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition,*
Service de Santé des Armées,
Parc du Pharo, 13-*Marseille,* 7e, *Bouches-du-Rhône.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des systèmes cobalt (III)-aminoacide optiquement actif.* Note de MM. **Pierre Vièles** et **Alain Bonniol**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude physicochimique des chélates obtenus par action d'un acide α aminé actif sur l'ion cobalt (III) est entreprise, elle établit la stéréospécificité des réactions mises en jeu qui conduit à un net excès de l'un des diastéréoisomères possibles. Le dichroïsme circulaire met en évidence leur stabilité.

Les aminoacides utilisés sont la L-alanine, la L-phénylalanine, la D-valine et la L-leucine.

Pour chacun d'entre eux, deux isomères géométriques sont attendus, l'un α violet obtenu par la méthode de Ley et Winkler [1] à partir de l'hydroxyde de cobalt (III), l'autre β rose par la méthode de Motoshi Mori et coll. [2] ou de Neuville et Gorin [3] à partir du chlorure de cobalt (III) hexammine.

Les dérivés α ou isomères *cis-trans* sont plus solubles dans l'eau que les dérivés β ou isomères *cis-cis* [4].

Pour solubiliser les composés β nous avons fait appel à l'acide perchlorique.

Chaque isomère α et β existe sous deux formes diastéréoisomères mises en évidence par leur dichroïsme circulaire, en particulier chez le cobalt (III) tris-(alanine) déjà étudié [[5], [6]]; leur séparation a été effectuée partiellement pas Lifschitz [6] et complètement par Dunlop et Gillard [7]. Ces auteurs constatent une similitude dans les courbes de dichroïsme circulaire de complexes d'une même série α ou β et de même signe optique [8].

Cette remarque nous a permis de préciser la nature des dérivés obtenus.

Résultats expérimentaux. — *État solide.* — Les dérivés suivants ont été isolés et dosés par microanalyse :

Cobalt (III) tris-(alanine) α (—), décrit par Dunlop et Guillard [7], c'est une poudre violette obtenue avec une molécule d'eau de cristallisation, elle est très soluble dans l'eau.

Cobalt (III) tris-(alanine) β (+), il est isolé seul dans la préparation basée sur le chlorure de cobalt (III) hexammine, c'est un solide cristallisé rose.

Cobalt (III) tris-(phénylalanine) α (—) : Le rendement de sa réaction de formation est extrêmement faible malgré l'emploi d'un gros excès d'hydroxyde de cobalt (III) fraîchement préparé, sa purification est difficile.

Cobalt (III) tris-(phénylalanine) β (—) : Le rendement d'obtention est aussi très faible, il est à remarquer que la molécule de phénylalanine comprenant un cycle benzénique est encombrante et qu'un composé tricoordonné est difficile à former.

Cobalt (III) tris-(valine) α (—) : Cristallisé avec 2 H_2O.

Cobalt (III) tris-(valine) β (—) : Cristallisé avec 2 H_2O.

Cobalt (III) tris-(leucine) α (—) : Le produit cristallisé violet a déjà été isolé par Denning et Piper [9] avec trois molécules d'eau.

Cobalt (III) tris-(leucine) β (—) : Deux molécules d'eau de cristallisation, le composé est rose comme tous les dérivés β.

PROPRIÉTÉS SPECTRALES. — *a.* Les spectres X ne sont pas toujours faciles à obtenir, certains des chélates étant hygroscopiques ou mal cristallisables; néanmoins nous avons mis en évidence pour certains dérivés une différence très nette de structure entre les composés α et β.

b. La différence entre les isomères α et β est également observable par absorption infrarouge sur des pastilles de chélates dans KBr solide. Les résultats sont en accord, pour les produits déjà étudiés, avec ceux des précédents auteurs [[2], [7]].

ÉTUDE EN SOLUTION AQUEUSE. — *Spectres ultraviolet et visible.* — Le domaine de longueurs d'onde exploré s'étend de 200 à 750 mμ.

Les résultats mettent en évidence un léger effet bathochrome pour les composés α.

Emplacement des maximums en millimicrons.

Complexe de l'alanine	α (—)	540	375
	β (+)	525	380
» de la phénylalanine	α (—)	530	380
	β (—)	525	380
» » valine	α (—)	535	380
	β (—)	530	380
» » leucine	α (—)	540	380
	β (—)	520	375

DISPERSION ROTATOIRE ET DICHROISME CIRCULAIRE EN FONCTION DU pH. — Le signe de ces grandeurs nous a permis de préciser la nature des dérivés obtenus comme nous l'avons signalé plus haut. Il nous a paru intéressant d'étudier le comportement de ces différents composés en solution avec le pH imposé.

Une variation de pH est obtenue par addition de soude (concentrée dans le cas des dérivés β dissous dans $HClO_4$), aucune précipitation n'est

observée sur une large étendue de pH et même jusqu'à pH voisin de 11 chez les dérivés α et β de l'alanine et de la valine.

Dans tous les cas, les courbes de dichroïsme circulaire, pour un même énantiomère, ne subissent aucune modification dans tout le domaine de pH exploré, de même que les courbes de dispersion rotatoire.

Ce résultat met en évidence la haute stabilité de ces chélates métalliques car non seulement il n'y a pas dissociation qui se traduirait par une amplitude variable de la courbe de dichroïsme circulaire mais il n'y a pas non plus transformation d'un dérivé en un autre, car le dichroïsme circulaire, très sensible aux changements de configuration [10], aurait été modifié.

L'étude de ces chélates d'aminoacides optiquement actifs, avec l'ion cobalt (III), nous a permis de mettre en évidence la différence essentielle qui existe entre les dérivés α qui n'ont pas d'éléments de symétrie et les dérivés β qui possèdent un axe ternaire de rotation les classant dans le groupe C_3.

De plus, le dichroïsme circulaire précise la nature (+) ou (—) des énantiomères obtenus et confirme leur haute stabilité.

(1) H. Ley et H. Winkler, *Chem. Ber.*, 42, 1909, p. 3894.

(2) Motoshichi Mori, Muraji Shibata, Eishin Kyuno et Mitsuhiro Kanaya, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1961, p. 1838.

(3) R. G. Neuville et G. Gorin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 4895.

(4) K. Nakamoto, F. Fujita, M. Kabayashi et R. Tsushida, *J. Chem. Phys.*, 27, 1957, p. 439.

(5) E. Larsen et S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 313.

(6) J. Lifschitz, *Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam*, 27, 1924, p. 721.

(7) J. H. Dunlop et R. D. Gillard, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 6531.

(8) R. D. Gillard, *Proc. Roy. Soc.*, série A, A 297, 1967, p. 134.

(9) R. G. Denning et T. S. Piper, *Inorg. Chem.*, 5, 1966, p. 1056.

(10) P. Vièles et A. Bonniol, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1133.

(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire, de la conformation prise, en solution, par une molécule modèle équivalente à un résidu peptidique : l'acétylglycinediéthylamide.* Note (*) de MM. **Cung Manh Thong, Daniel Canet, Pierre Granger, Michel Marraud** et **Jean Néel**, transmise par M. Georges Champetier.

En utilisant, comme composés de référence, la pyrrolidone, l'isoquinuclidone et le N-méthylacétamide, on a déterminé les valeurs numériques des trois coefficients de la relation de Karplus qui lie, pour une séquence équivalente à un résidu peptidique, la constante de couplage des deux protons appartenant aux liaisons N—H et C^α—H à l'angle dièdre que ces dernières définissent avec l'arête N—C^α. Cette correspondance est ensuite utilisée pour étudier la conformation prise par une molécule d'acétylglycinediéthylamide en solution dans le tétrachlorure de carbone.

1. Introduction. — On sait que la conformation d'un résidu compris dans un enchaînement polypeptidique dépend des deux angles azimutaux φ et ψ qui traduisent respectivement les possibilités de rotation autour des liaisons $N-C^\alpha$ et $C^\alpha-C'$ (1). Or, la première de ces grandeurs est directement liée à l'angle Θ du dièdre d'arête $N-C^\alpha$ dont les faces s'appuient sur les directions N—H et C^α—H, lequel détermine également l'intensité du couplage entre les deux protons correspondants. La mesure, par R. M. N., de la constante de couplage J, peut donc fournir des indications précises sur la conformation des peptides si l'on connaît la fonction $J(\Theta)$ qui lie cette grandeur expérimentale à l'angle dièdre Θ.

Ce problème a déjà été abordé par V. F. Bystrov et coll. (2) qui ont adopté une relation analogue à celle qui est préconisée par M. Karplus (3) pour les dérivés substitués de l'éthane et les hydrocarbures éthyléniques :

$$J(\Theta) = A\cos 2\Theta - B\cos\Theta + C,$$

où A, B et C sont trois constantes positives.

En fait, les auteurs soviétiques utilisent une formule équivalente (2) :

$$J(\Theta) = \alpha\cos^2\Theta - \beta\cos\Theta + \gamma\sin^2\Theta,$$
$$\alpha = C + A, \quad \beta = B, \quad \gamma = C - A.$$

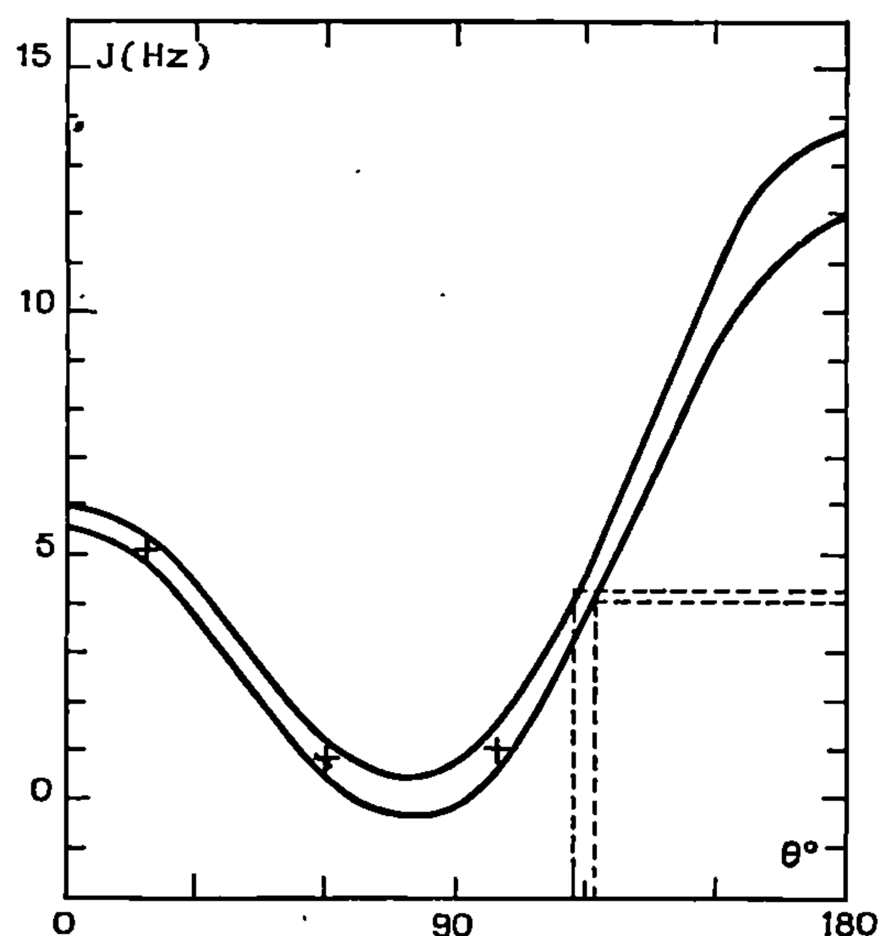
Après avoir identifié, sur les spectres de R. M. N. les signaux caractéristiques des protons liés à l'azote et au carbone C^α, ils déduisent, à partir des couplages observés avec des composés de référence, les valeurs :

$$\alpha = 8{,}9 \pm 0{,}9\ \text{Hz}, \quad \beta = 0{,}9 \pm 0{,}9\ \text{Hz}, \quad \gamma = 0{,}9 \pm 0{,}9\ \text{Hz},$$
$$A = 4{,}0 \pm 0{,}9\ \text{Hz}, \quad B = 0{,}9 \pm 0{,}9\ \text{Hz}, \quad C = 4{,}9 \pm 0{,}9\ \text{Hz}.$$

L'incertitude relative de ces résultats empêche, dans de nombreux cas, d'y avoir recours pour déterminer la conformation d'une nouvelle molécule. Il faut en outre préciser que les espèces modèles sélectionnées pour l'étalon-

nage ([3]) étaient le N-méthylformamide et certains dérivés de l'alanine, c'est-à-dire, dans tous les cas, des composés linéaires dont la conformation n'est pas invariante.

Pour toutes ces raisons, nous avons été conduits à reconsidérer ce problème en nous efforçant de le résoudre par l'examen de certaines structures cycliques dont la conformation est fixe. Bien que la fonction amide y soit inévitablement en disposition *cis*, alors que la conforma-



Représentation graphique de la relation de Karplus décrivant la variation, en fonction de l'angle dièdre θ, de la constante de couplage J entre les deux protons qui appartiennent aux liaisons N—H et C^{α}—H.

Les deux courbes correspondent à l'incertitude avec laquelle sont appréciés les coefficients A, B et C.

Les lignes de rappel ponctuées sont relatives à l'acétylglycinediéthylamide.

tion *trans* est généralement favorisée dans les peptides il est apparu que cette différence n'entraînait pas de modification notable de la constante de couplage ([4]).

2. Détermination des coefficients A, B, C de la relation de Karplus. — Nous avons choisi de déterminer les trois coefficients A, B et C à partir des trois constantes de couplage expérimentalement mesurées avec la pyrrolidone, l'isoquinuclidone et le N-méthylacétamide. Le premier de ces composés est une lactame où la fonction amide est incluse dans un cycle covalent à cinq atomes, ce qui fixe la valeur de l'angle Θ à 60°. Le second est un dérivé bicyclique dans lequel les deux sommets proue et poupe d'une structure bateau sont réunis par un lien amide; du fait de la symétrie de l'ensemble, l'angle Θ y est nul. Tout en étant déformable, la molécule de N-méthylacétamide constitue néanmoins un modèle accep-

table. En effet, à cause de la parité de la fonction de Karplus et de la symétrie ternaire du substituant méthyle, la valeur moyenne J de la constante de couplage qui caractérise ce composé est toujours théoriquement égale au coefficient C quelle que soit l'hypothèse faite sur les éventuelles dispositions privilégiées que le groupe méthyle peut adopter vis-à-vis du plan de la fonction amide.

Du point de vue expérimental, les trois constantes de couplage ont été mesurées avec un appareil « Varian » A 60 en opérant après avoir dissous les composés à examiner dans le tétrachlorure de carbone. Les valeurs trouvées avec des solutions dont les concentrations sont différentes, ont été extrapolées à dilution infinie et corrigées des effets d'électronégativité en employant la formule classique [2] :

$$J_{corr} = J_{obs}\left(1 + \alpha \sum \Delta E_i\right)^{-1}, \qquad \text{où} \quad \alpha = 0{,}1.$$

ΔE_i, différences d'électronégativité présentées, par rapport à l'hydrogène, par les divers substituants portés par le carbone C^{α}.

Les résultats ainsi obtenus sont rassemblés sur le tableau et nous les avons complétés par deux indications relevées dans la littérature [5], qui concernent les protons qui se trouvent en positions équatoriale et axiale dans le bromo-5 dihydrouracile et qui correspondent respectivement à des angles Θ voisins de 20 et 100°.

TABLEAU.

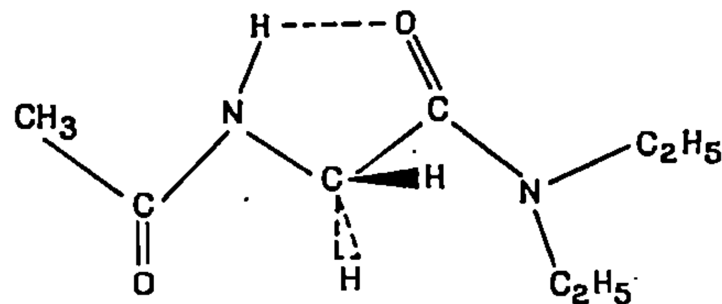
Composé.	Θ (°).	J_{obs} (Hz).	J_{corr} (Hz).	Composé.	Θ (°).	J_{corr} (Hz).
N-méthyl-acétamide......	–	4,8 ± 0,1	4,8 ± 0,1	Bromo-5 dihydro-uracile......		
Pyrrolidone.......	60	0,8 ± 0,3	0,8 ± 0,3	H équatorial.	20	1,0
Isoquinuclidone...	0	5,4 ± 0,2	5,8 ± 0,2	H axial.....	100	5,1

Les constantes de couplage corrigées attribuées aux trois premiers composés permettent de calculer les coefficients A, B et C de la relation de Karplus :

$$A = 4{,}5 \pm 0{,}4\ \text{Hz}, \qquad B = 3{,}5 \pm 0{,}5\ \text{Hz}, \qquad C = 4{,}8 \pm 0{,}1\ \text{Hz}.$$

En tenant compte de l'incertitude sur ces valeurs, on peut tracer deux courbes extrêmes (*fig.*) entre lesquelles se situent également les deux points qui correspondent au bromo-5 dihydrouracile. La fonction J(Θ) qui est ainsi définie est plus asymétrique que celle qui est proposée par V. F. Bystrov et coll. [2], ce qui est un élément favorable si l'on envisage d'utiliser une telle correspondance pour étudier, par R. M. N., la conformation d'un segment peptidique.

3. ÉTUDE DE LA CONFORMATION DE L'ACÉTYLGLYCINEDIÉTHYLAMIDE. — Un travail antérieur ([1]) effectué par spectroscopie infrarouge sur des solutions très diluées d'acétylglycinediéthylamide (ou N, N-diéthyl-acéturamide) dans le tétrachlorure de carbone, nous a montré que ce composé adopte, dans un tel milieu, une conformation fermée par une liaison hydrogène intramoléculaire. Celle-ci s'établit entre les sites C=O et H—N et stabilise un cycle à cinq atomes.



La disposition en question, qui n'est pas très éloignée de la complète extension, est telle que les deux angles azimutaux qui caractérisent les atomes d'hydrogène portés par le C^{α} sont égaux à $\pm 120^{0}$ ce qui conduit à prévoir une constante de couplage J de 4,2 Hz. La mesure a été faite et a donné une valeur expérimentale corrigée de $4,2 \pm 0,1$ Hz. Ce résultat confirme donc entièrement les conclusions de l'étude effectuée par spectroscopie infrarouge.

(*) Séance du 21 juillet 1969.

([1]) M. AVIGNON, P. V. HUONG, J. LASCOMBE, M. MARRAUD et J. NÉEL, *Biopolymers*, 1969 (sous presse).
([2]) V. F. BYSTROV, S. L. PORTNOVA, V. I. TSETLIN, V. T. IVANOV et YU. A. OVCHINNIKOV *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 493.
([3]) M. KARPLUS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2870.
([4]) M. T. ROGERS et L. A. LAPLANCHE, *J. Phys. Chem.*, 69, 1965, p. 3648.
([5]) P. ROUILLER, J. DELMAU et C. NOFFRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3515.

(*Laboratoire de Chimie industrielle organique et Laboratoire de Chimie théorique, E.N.S.I.C., 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

SPECTROCHIMIE. — *Attribution du système visible de bandes de* SnBr *à la transition* $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ *de cette molécule.* Note de MM. **André Chatalic, Pascal Deschamps** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Georges Champetier.

Le système 5100-6400 Å de SnBr est dû à la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$. Nous découvrons le second sous-système $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$.

Le spectre d'émission du monobromure d'étain excité dans une décharge électrique à travers les vapeurs du tétrabromure contient deux fonds continus, le premier centré vers 3 600 Å, l'autre situé entre 4 400 et 6 500 Å, et deux systèmes de bandes correspondant aux transitions $C^2\Sigma - X^2\Pi$ et $B^2\Delta - X^2\Pi$ (1). Lorsque la décharge est véhiculée par de l'argon, le fond continu visible s'atténue et se trouve partiellement remplacé par un troisième système de bandes que Sarma et Venkateswarlu attribuent à une transition $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ entre deux états excités de la molécule, par comparaison avec le système analogue de SnCl [(2), (3)]. Or, de nombreux arguments nous conduisent à donner pour origine à ce système du monochlorure d'étain, découvert récemment dans notre laboratoire, la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ [(4), (5)].

En effet, des analyses rotationnelles montrent que les systèmes des monofluorures du IVe groupe B, celui de CF n'ayant pas encore été trouvé, résultent de transitions $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ (6). Nous prouvons que les systèmes visibles des monochlorures du silicium, du germanium et de l'étain font aussi intervenir l'état fondamental (7). Les systèmes correspondants des monobromures doivent avoir la même attribution : nous venons de découvrir dans le vert, un système de GeBr dû à la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ de cette molécule (8); Kutnetsova et Kuzyakov analysent la transition analogue de SiBr (9). Le système visible de SnBr doit être dû à une transition similaire; c'est pourquoi nous reprenons son étude.

TABLEAU I.

Schéma de Deslandres du sous-système $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_{3/2}$.

v''. v'	0.	1.	2.
0	–	–	–
1	15 965 6 261,8	16 126 6 199,4	16 288 6 137,7
	246.	245.	243.
2	15 719 6 360,0	15 881 6 295,1	16 045 6 230,7
	243.	243.	
3	15 476 6 456,2	15 638 6 393,0	

TABLEAU II.

Différences entre les nombres d'onde des têtes de bandes homologues.

v', v''.	Système I (ν cm^{-1}).	Système II (ν cm^{-1}).	$\Delta\nu$ cm^{-1}.
2,1	18 754	16 288	2 466
1,1	18 592	16 126	2 466
2,2	18 510	16 045	2 465
0,1	18 430	15 965	2 465
1,2	18 348	15 881	2 467
0,2	18 186	15 719	2 467
1,3	18 104	15 638	2 466
0,3	17 941	15 476	2 465

L'attribution de ce système, par Sarma et Venkateswarlu, à une transition $^2\Sigma - {}^2\Sigma$ repose principalement sur le fait que leurs bandes se classent en un seul schéma de Deslandres. Nous ne pensons pas que l'absence de deux sous-systèmes puisse permettre de conclure : en effet, l'un d'entre eux peut être beaucoup moins intense que l'autre et de ce fait être masqué. Remarquons que pour PbCl, l'un des deux sous-systèmes A (1/2) (*c*) — X (1/2) (*c*) est connu depuis longtemps alors que nous n'avons découvert l'autre A (1/2) (*c*) — X (3/2) (*c*) que récemment, au moyen d'un dispositif expérimental très lumineux et après une très longue pose ([10]). Le monobromure d'étain est une molécule suffisamment lourde, pour que le couplage soit intermédiaire entre les cas *a* et *c* de Hund; les transitions $\Delta\Omega = \pm 1$ sont alors beaucoup plus faibles que celles $\Delta\Omega = 0$.

Nous obtenons le système visible de SnBr, soit dans une décharge type Schüler à travers les vapeurs de $SnBr_4$ et véhiculée par un gaz inerte, soit par bombardement de ces vapeurs avec de l'hélium ou de l'argon activés par décharge haute fréquence. Les dispositifs expérimentaux sont décrits dans des publications antérieures [([4]), ([7])]. Les spectres sont photographiés sur plaques « Kodak » IN, à faible dispersion avec un spectrographe à prisme de verre (18 Å/mm à 6 000 Å, fente 10 μm, pose 30 mn) et à grande dispersion entre 3 800 et 7 000 Å à l'aide d'un spectrographe à réseaux croisés (3,6 Å/mm à 6 000 Å, fente 5 μm, pose 10 mn).

Le spectre est analogue à celui décrit par Sarma et Venkateswarlu; nous observons les deux systèmes ultraviolets, le fond continu centré vers 3 600 Å, un autre fond continu entre 4 400 et 5100 Å et le système visible de SnBr (système I). Ce dernier contient les bandes signalées par les auteurs précédents et s'étend même jusqu'à 7 000 Å. Nous distinguons nettement les têtes isotopiques des bandes éloignées de l'origine. Ceci nous permet d'ajouter quelques bandes supplémentaires au système I [(0,13) à 6 428,9 Å; (0,14) à 6 527,5 Å]. Dans cette région, plus précisément au voisinage de 6 300 Å, apparaissent également d'autres bandes, d'inten-

sité plus faible, non signalées antérieurement, pour lesquelles aucun déplacement isotopique n'est décelable et qui ne peuvent donc pas être incluses dans ce système. Nous les classons en un second schéma de Deslandres (système II).

Les constantes vibrationnelles que nous en déduisons sont très voisines de celles du système I ($\omega''_e \simeq 248$ cm^{-1}, $\omega'_e \simeq 163$ cm^{-1}). La fréquence vibrationnelle de l'état inférieur est pratiquement égale à celle de l'état fondamental de la molécule déterminée par Jevons et Bashford (247,7 cm^{-1}). D'autre part, chaque bande du système se déduit de la bande ayant même numérotation vibrationnelle dans le système I en retranchant environ 2 467 cm^{-1} de son nombre d'onde. Or, c'est là la valeur du dédoublement de spin de l'état fondamental. Nous en déduisons que l'un des états impliqués dans cette transition est l'état fondamental de la molécule et que l'état excité doit être du type Σ. Nous attribuons donc l'ensemble des deux sous systèmes (I) et (II) à la transiton $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ de SnBr.

(1) W. Jevons et L. A. Bashford, *Proc. Phys. Soc.*, 49, 1937, p. 554.
(2) P. R. K. Sarma et P. Venkateswarlu, *J. Mol. Spectrosc.*, 17, 1965, p. 203.
(3) P. R. K. Sarma et P. Venkateswarlu, *J. Mol. Spectrosc.*, 17, 1965, p. 252.
(4) G. Pannetier, P. Deschamps, L. Marsigny, N. Luquet et J. Guillaume, *J. Chim. Phys.*, 61, 1964, p. 1142.
(5) G. Pannetier et P. Deschamps, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1164.
(6) R. F. Barrow, D. Butler, J. W. C. Johns et J. L. Powell, *Proc. Phys. Soc.*, 73, 1959, p. 317.
(7) P. Deschamps, A. F. Robert et G. Pannetier, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1084
(8) A. Chatalic, P. Deschamps et G. Pannetier, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(9) L. A. Kuznetsova et Yu. Ya. Kuzyakov, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, 10, 1969, p. 413.
(10) G. Pannetier et P. Deschamps, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2933.

(*Laboratoire de Cinétique chimique
de la Faculté des Sciences de Paris,
E. R. A. au C. N. R. S.* n° 24,
1, *rue Guy-de-la-Brosse,* 75-*Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Variations des paramètres cristallins de la solution solide α zirconium-oxygène en fonction de la teneur en oxygène.* Note (*) de MM. **Pierre Boisot** et **Gérard Béranger**, présentée par M. Georges Chaudron.

Il est montré que les variations des paramètres *a* et *c* de la solution solide d'insertion d'oxygène dans la phase hexagonale du zirconium ne sont pas linéaires en fonction de la teneur en oxygène pour tout le domaine d'existence de la solution. De plus, le rapport *c/a* présente une nette particularité au voisinage de la composition Zr_6O.

L'insertion d'oxygène dans les sites octaédriques de la maille hexagonale du zirconium, provoque une augmentation notable des paramètres *a* et *c* par rapport à ceux du zirconium pur. Ce phénomène a été mis en évidence sur des solutions solides homogènes par de nombreux auteurs [(1) à (7)]. Cependant, qualitativement et quantitativement, il n'y a pas accord entre les résultats de ces différents auteurs. Ce désaccord peut être attribué à l'imprécision sur la détermination des teneurs en oxygène, le dosage direct de cet élément étant très délicat à mettre en œuvre. Il nous a donc paru intéressant de tracer les courbes de variations de ces paramètres *a* et *c* en fonction de la teneur en oxygène, en utilisant conjointement une méthode directe de microanalyse de l'oxygène et une méthode précise de détermination des paramètres cristallins.

Nous avons opéré sur la solution solide sous-jacente à l'oxyde après oxydation d'une série d'échantillons de zirconium, à 850°C, pendant 24, 150 et 400 h. Sur chaque échantillon, après abrasion à différentes profondeurs, nous avons déterminé, d'une part, la concentration en oxygène, d'autre part, les paramètres *a* et *c*. Les concentrations en oxygène ont été mesurées à l'aide de la méthode de microanalyse précédemment décrite [(8), (9)] fondée sur l'observation directe des réactions nucléaires, en utilisant des étalons d'oxyde anodique de tantale (10). Les diagrammes de rayons X ont été établis à l'aide d'un diffractomètre à compteur jumelé à une baie d'enregistrement et en utilisant la raie K_{α_1} du cobalt ($\lambda K_{\alpha_1} = 1{,}78892$ Å). Pour chaque échantillon, nous avons enregistré à 24 ± 1°C, les diagrammes de diffraction à la vitesse de 2 mn/degré pour des angles de Bragg compris entre 16 et 78° avec, comme étalon, le chlorure de sodium.

Le calcul des paramètres *a* et *c* a été fait en utilisant une méthode d'extrapolation en fonction de $\sin^2 \theta$, couplée à une méthode d'itération (11). Le calcul des deux premières valeurs approchées des paramètres a été fait à partir de deux raies aux grands angles. Nous avons constaté que trois

itérations successives étaient suffisantes pour obtenir des valeurs extrapolées constantes. Les calculs ont été conduits sur ordinateur ([12]). En tenant compte de la reproductibilité et de la sensibilité de l'appareillage utilisé, et du mode d'interprétation des diagrammes, l'erreur absolue sur les résultats est de l'ordre de 5.10^{-4} Å.

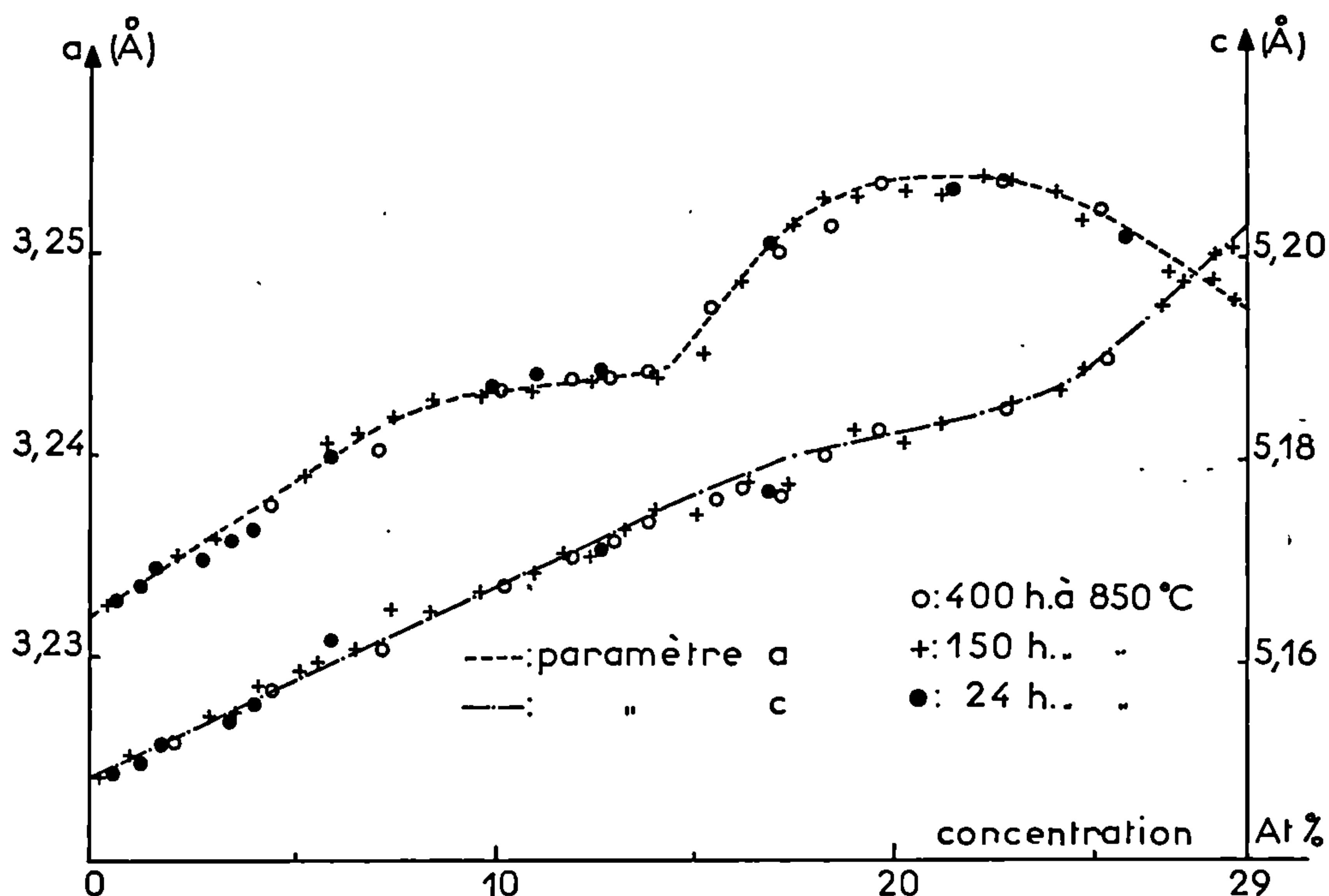


Fig. 1. — Variations respectives des paramètres *a* et *c* de la solution solide Zr-O en fonction de la teneur en oxygène.

Les figures 1 et 2 représentent respectivement les variations des paramètres *a* et *c*, du rapport *c/a* et du volume de la maille. Pour des teneurs comprises entre 0 et 20 at.% environ, *a* et *c* augmentent simultanément avec la teneur en oxygène. Cependant, pour des concentrations comprises entre 10 et 14 at.%, on constate un net palier dans les variations de *a*. Pour les fortes teneurs en oxygène dissous (> 20 at.%), *a* et *c* varient en sens contraires : *c* continue à augmenter, tandis que *a* diminue au fur et à mesure que la teneur croît. La valeur maximale pour *a* correspond à 21,5 at.% d'oxygène. Il apparaît donc nettement que les variations des paramètres *a* et *c* ne sont pas linéaires pour tout le domaine d'existence de la solution solide Zr-O.

Par extrapolation, à teneur nulle en oxygène, on trouve pour le zirconium pur, les valeurs

$$a = 3,2322\ \text{Å}, \qquad c = 5,1476\ \text{Å},$$

valeurs en bon accord avec les déterminations antérieures ([13]).

Le rapport *c/a* (*fig.* 2) est sensiblement constant pour des teneurs en oxygène inférieures à 10 at.%. A partir de cette teneur, la variation de *c/a* présente un pic extrêmement marqué dont le sommet correspond à 14,5 at.% environ, composition voisine de Zr_6O (14,3 at.%). Au-delà de 20 at.%, le rapport *c/a* augmente rapidement. L'empilement tend ainsi

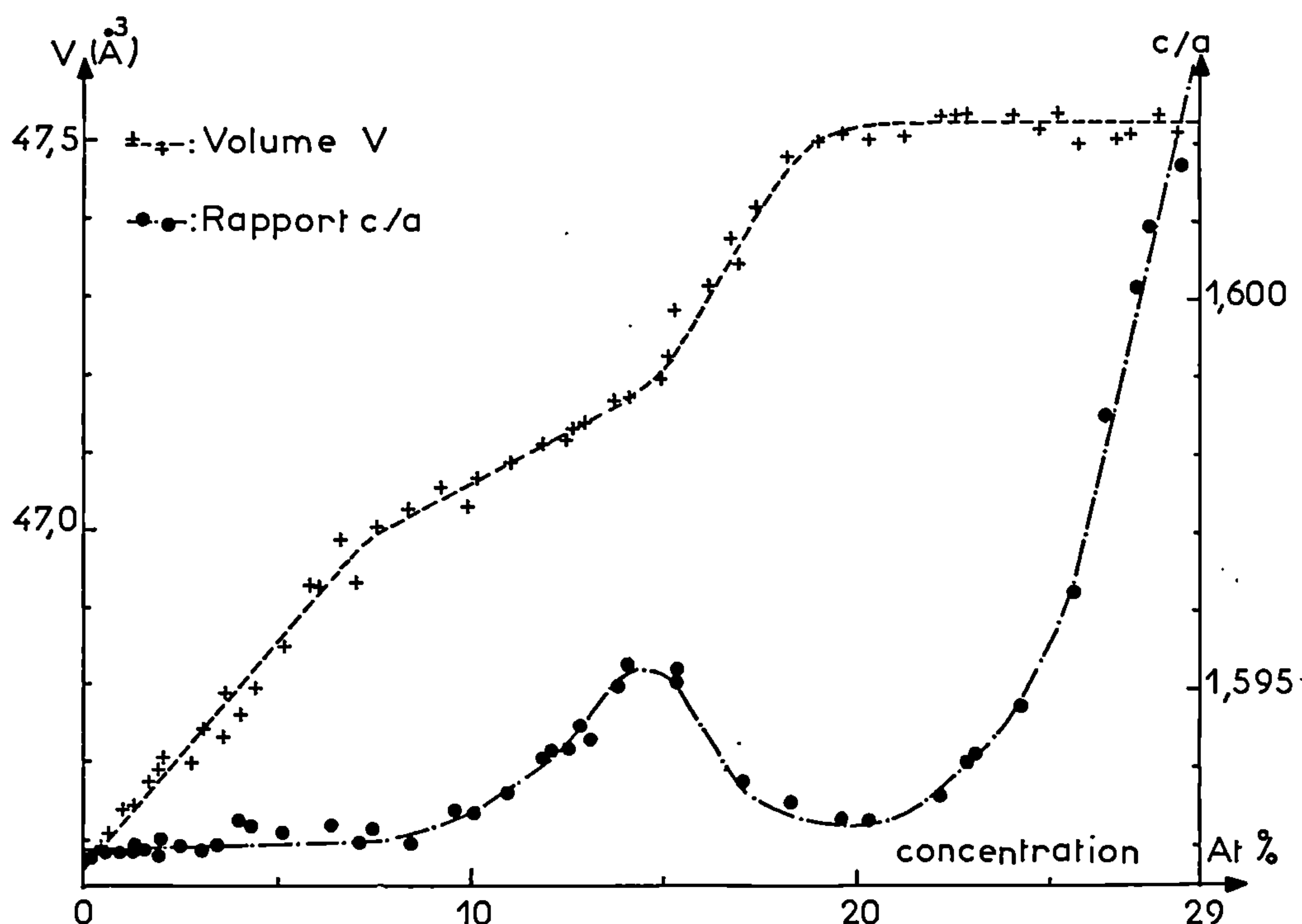


Fig. 2. — Variations respectives du rapport *c/a* et du volume de la maille de la solution solide Zr-O en fonction de la teneur en oxygène.

à devenir compact sans atteindre toutefois la valeur 1,633 correspondant à l'empilement compact idéal.

Le volume de la maille augmente régulièrement jusqu'à 22 at.% environ pour rester constant au-delà de cette teneur. Il est important de signaler que c'est d'ailleurs dans ce domaine de concentration, que Dubertret et Lehr ont mis en évidence l'existence de trois surstructures : Zr_3O_{1-x}, Zr_3O et Zr_3O_{1+x} [14].

Cette étude montre qu'il y a accord pour certains domaines de concentration entre nos résultats obtenus sur la solution solide sous-jacente à l'oxyde telle qu'on peut l'observer après oxydation du zirconium, et ceux obtenus par Holmberg et Dagerhamn sur des échantillons homogènes. Par contre, nous avons montré nettement l'existence de particula-

rités dans les variations des paramètres *a* et *c*, de leur rapport au voisinage de la composition Zr_6O.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) J. H. DE BOER et J. D. FAST, *Rec. Trav. chim.*, 59, 1940, p. 161.
(2) R. M. TRECO, *Trans. A. I. M. E.*, 197, 1953, p. 344.
(3) N. SCHONBERG, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 630.
(4) W. ROSTOKER, Rapport COO. 181, 31 mars 1953.
(5) B. D. LICHTER, *Trans. A. I. M. E.*, 218, 1960, p. 1015.
(6) B. HOLMBERG et T. DAGERHAMN, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1961, p. 919.
(7) G. SAINFORT, R. JACQUESSON et P. LAURENT, *Proceedings*, 2e *Colloque de Métallurgie*, Saclay, 1958.
(8) G. AMSEL, G. BÉRANGER, B. DE GÉLAS et P. LACOMBE, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 2246.
(9) G. AMSEL, D. DAVID, G. BÉRANGER et P. BOISOT, *Rev. Phys. appl.*, 3, 1968, p. 373.
(10) Ces mesures ont été faites en étroite collaboration avec MM. G. Amsel et D. David du Groupe de Physique des Solides de l'E. N. S.
(11) B. D. CULLITY, *Elements of X Ray Diffraction*, Addison Wesley Reading, Mass.. 1966, p. 324.
(12) Ordinateur « I. B. M. » 360/40 du Centre de Calcul de l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris.
(13) P. PASCAL, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, IX, Masson, Paris, 1963, p. 322,
(14) A. DUBERTRET et P. LEHR, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 501.

(*Centre de Recherches métallurgiques,*
Écoles des Mines, Laboratoire associé
au C. N. R. S. n° 78,
60, *boulevard Saint-Michel,*
75-*Paris,* 6e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Structure et cristallographie de l'eutectique orienté* $Ni\text{-}Ni_3Nb$. Note (*) de M[lle] **Danièle Senicourt** et M. **Pierre Annarumma**, présentée par M. Paul Bastien.

L'eutectique $Ni\text{-}Ni_3Nb$ se solidifie sous forme de lamelles alternées des deux phases. Les plans d'accolement sont des plans denses des deux réseaux pour lesquels le défaut de cohérence est minimal. En dessous de la température eutectique la diminution de solubilité du niobium dans le nickel est accommodée à la fois par épaississement des lamelles de Ni_3Nb et par une fine précipitation du composé Ni_3Nb à l'intérieur de la lamelle de nickel.

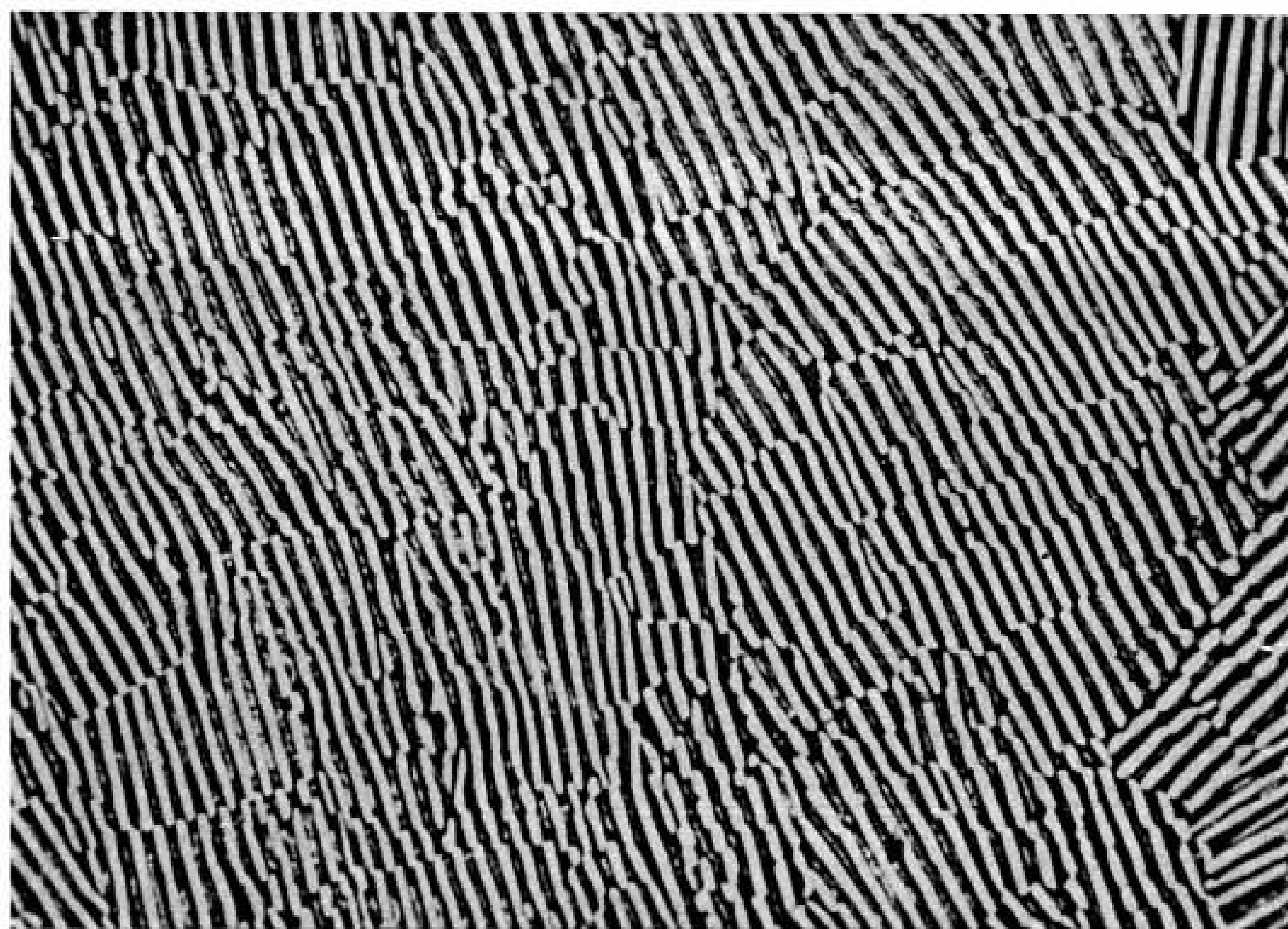


Fig. 1. — Coupe transversale. (G × 150.)

Introduction. — L'étude qui suit a pour objet de mettre en évidence certaines caractéristiques structurales et cristallographiques du système eutectique $Ni\text{-}Ni_3Nb$ et d'aider à la compréhension des mécanismes de croissance aussi bien que des mécanismes de renforcement de tels matériaux composites.

Solidification unidirectionnelle et structure micrographique. — L'alliage est préparé à partir de nickel pur à 99,9 % et de niobium pur à 99,8 %. Il est fondu par induction en creuset d'alumine sous atmosphère d'argon purifié puis coulé sous forme d'une grappe de barreaux de 9 mm de diamètre. Nous avons utilisé une composition de 23,0 %.

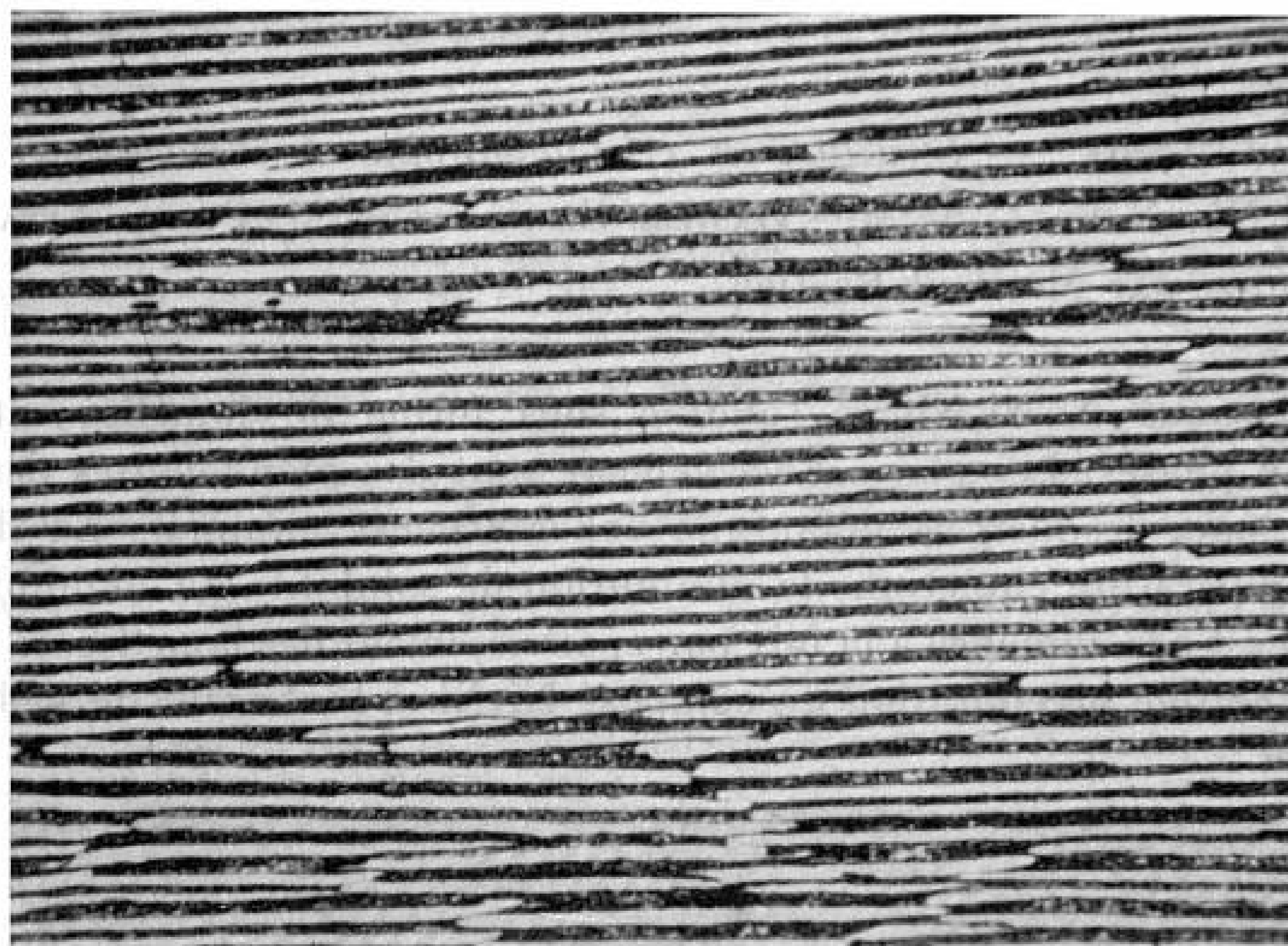


Fig. 2. — Coupe longitudinale. (G × 150.)

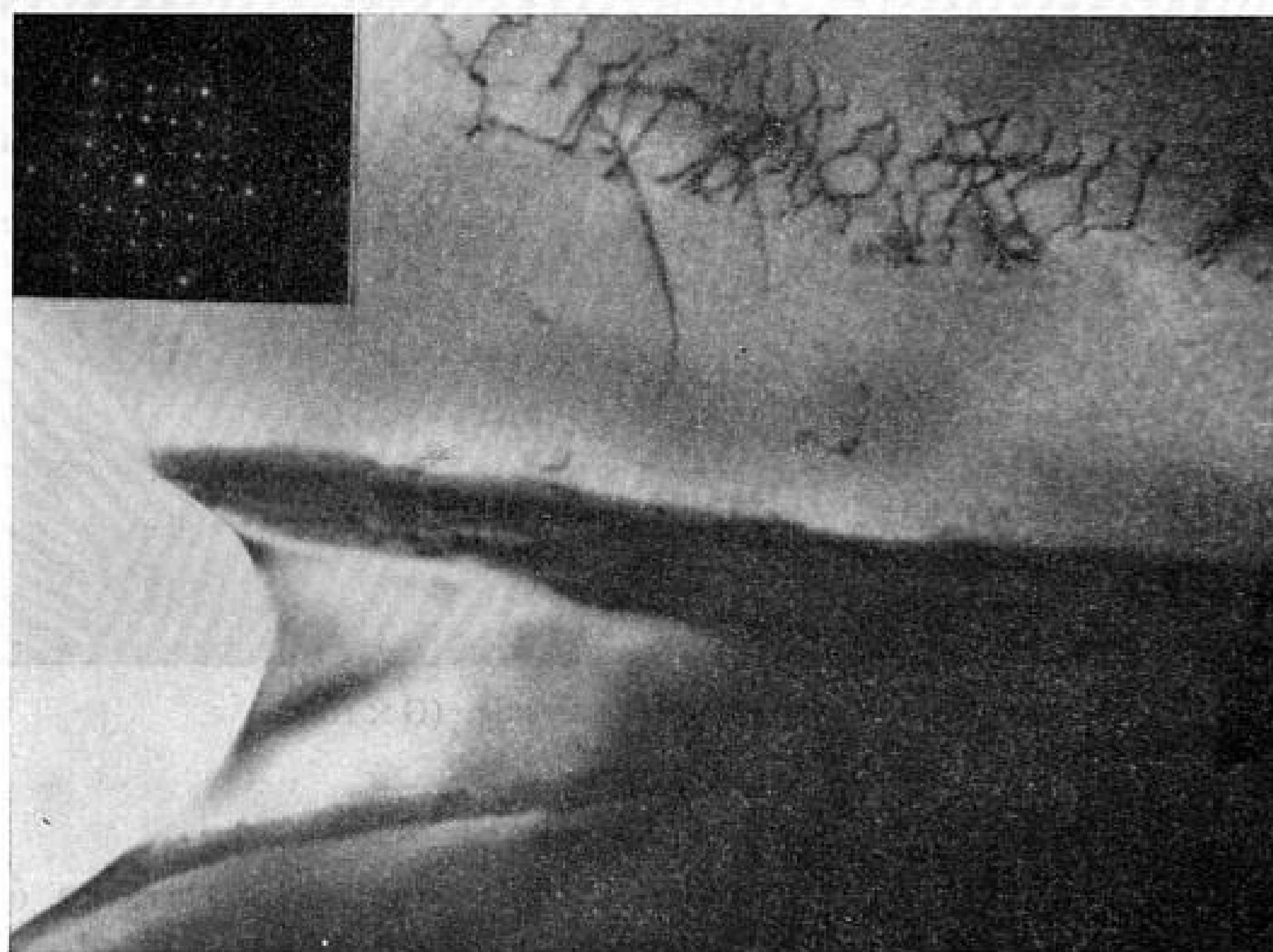
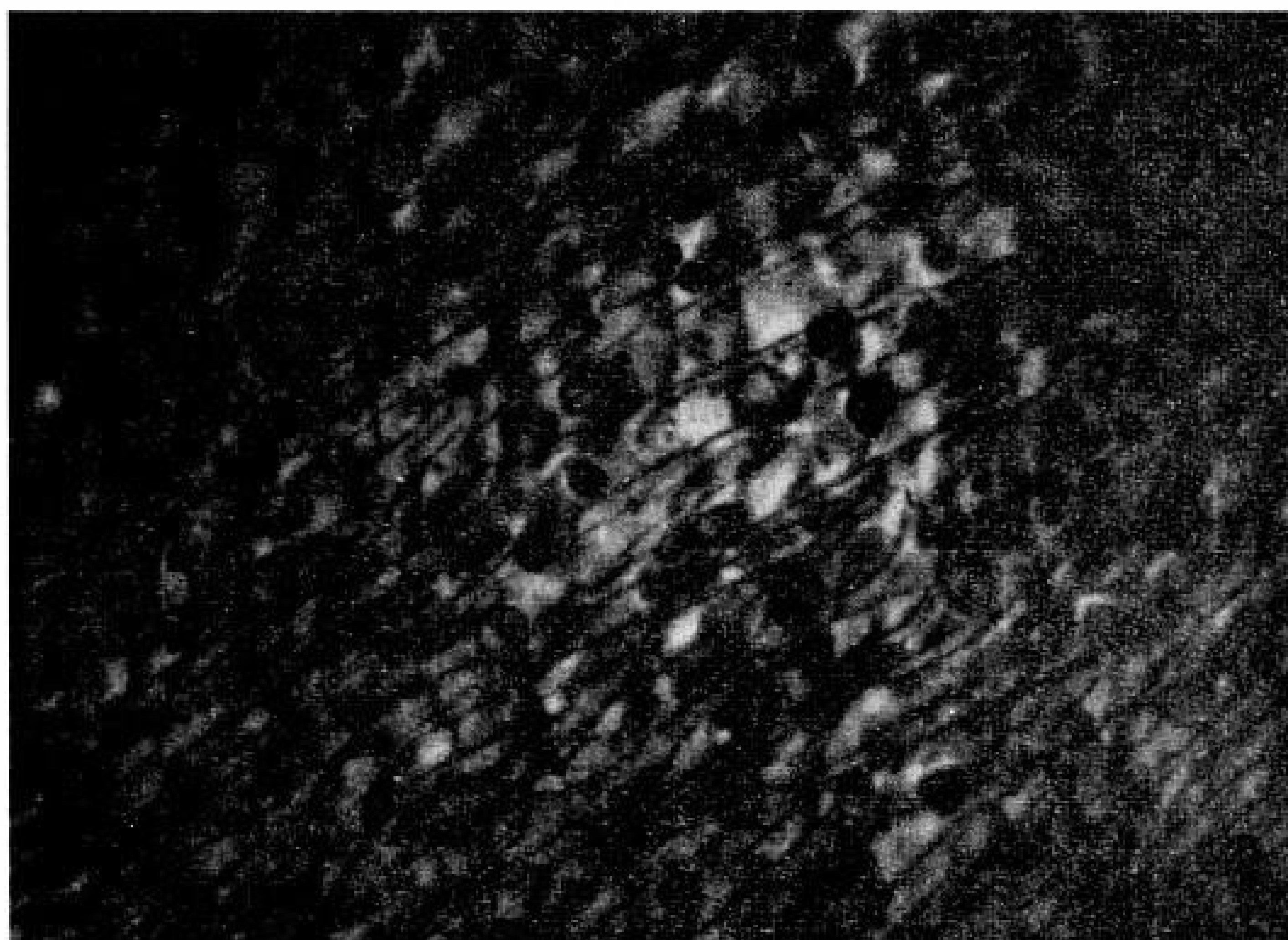


Fig. 3. — Image de l'interface et cliché de diffraction correspondant [zones (111) Ni et (020) Ni_3Nb].

Les barreaux d'alliage sont refondus dans un four à résistance et solidifiés unidirectionnellement sur 12 cm à une vitesse de 6 mm/h dans un gradient de 60 deg/cm. L'alliage se solidifie sous forme de lamelles alternées des deux phases (*fig.* 1). Parallèlement à la direction de croissance, les dimensions des lamelles sont de plusieurs millimètres (*fig.* 2).



a



b

Fig. 4 *a* et 4 *b*. — Image d'une lamelle de nickel.
Fig. 4 *a*. — Champ clair. (G × 82 000.)
Fig. 4 *b*. — Champ sombre, précipités. (G × 82 000.)

Orientation relative des deux phases et directions de croissance. — Nous avons pu, par diffractométrie X et analyse de texture, déterminer les directions de croissance des deux phases et leurs plans

d'accolement. Nous avons obtenu les deux relations suivantes :

Direction de croissance ⑊ ⟨110⟩ Ni ⑊ ⟨100⟩ Ni_3Nb,
Interface ⑊ (111) Ni ⑊ (010) Ni_3Nb.

Nous avons vérifié ce résultat statistique à l'échelon d'un grain eutectique en microscopie électronique pour différentes orientations. Il est conforme aux résultats publiés récemment ([2]) (*fig.* 3). Les plans d'accolement (111) Ni et (010) Ni_3Nb sont des plans de forte densité atomique conformément à la théorie de Kraft ([3]). De la même façon, on peut constater qu'il s'agit de deux plans qui s'accolent avec le maximum de cohérence.

Mise en évidence d'une précipitation a l'intérieur des lamelles de nickel. — Le diagramme d'état ([1]) laisse prévoir une solubilité du niobium dans le nickel qui décroît très rapidement avec la température. L'effet du séjour de l'alliage dans le gradient de température du four pendant la solidification peut se traduire par un épaississement des lamelles de Ni_3Nb, et par une précipitation à l'intérieur des lamelles de nickel. Les deux phénomènes ont été observés. Des mesures faites sur des coupes transversales conduisent à des valeurs de la fraction volumique de Ni_3Nb supérieures à 30 %, alors que le diagramme d'état laisse prévoir une fraction volumique de 24 % à la température eutectique. D'autre part, sur lames minces en microscopie électronique, on peut mettre en évidence des précipités (*fig.* 4). La présence d'anneaux ponctués sur les clichés de diffraction permet d'identifier Ni_3Nb de structure orthorhombique. Le renforcement des taches correspondant à l'orientation de l'eutectique suggère qu'une grande partie des précipités est orientée de manière préférentielle par rapport au nickel, suivant les mêmes relations que l'eutectique lui-même.

(*) Séance du 1er septembre 1969.

([1]) I. J. Duerden et W. Hume-Rothery, *J. Less Common Metals*, II, 1966, p. 381.
([2]) R. T. Quinn, R. W. Kraft et R. W. Hertzberg, *Trans. A. S. M.*, 62, 1969, p. 38.
([3]) R. W. Kraft, *Trans. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 393.

(*Centre des Matériaux, École des Mines de Paris, 91-Corbeil, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur la cristallisation de l'alliage eutectique argent-silicium.* Note (*) de Mme **Paule Mouron** et M. **Guy Vuillard**, présentée par M. Paul Laffitte.

Des alliages argent-silicium de pureté élevée, étudiés par analyse thermique, montrent que l'eutexie est à 845°C pour une composition 11,15 % at. de silicium. L'observation métallographique met en évidence une grande différence entre les habitus cristallins des deux phases solides. Les cristaux primaires de silicium se distinguent par un petit nombre de faces planes étendues. La solubilité dans l'état solide est extrêmement faible.

La solidification des alliages argent-silicium présente un intérêt particulier à cause du caractère nettement dissemblable des constituants à l'état solide. L'argent cristallise sous forme typiquement métallique, son entropie de fusion : 2,3 u. e. est normale. Le silicium, métallique à l'état liquide, donne par solidification un métalloïde semi-conducteur. Il cristallise sous la forme diamant et son entropie de fusion : 6,7 u. e. est exceptionnellement élevée. La solidification de l'eutectique Ag-Si se fait généralement par croissance isotrope de l'argent (c. f. c.), tandis que le silicium cristallise suivant des faces privilégiées (idiomorphisme). Dans le but d'étudier la morphologie des cristaux obtenus par solidification des alliages de composition voisine de l'eutectique, nous avons d'abord précisé les constantes d'eutexie.

En 1908, Arrivaut ([2]) a trouvé $T_e = 830°C$ et la composition pondérale $C_e = 5\,\%$ Si. En 1957, Gottardi ([3]) donne $T_e = 855°$ et $C_e = 3{,}8\,\%$ et enfin Hager ([4]) trouve $T_e = 840°$ et $C_e = 3\,\%$ ([1]).

Technique expérimentale. — Dans ce travail la température d'eutexie, a été déterminée par l'association des courbes de fusion et de cristallisation tracées avec la même vitesse température-temps : 300°/h. Les thermocouples Pt-PtRh 10 % sont étalonnés avec les points de fusion de l'or et de l'argent. L'importance du phénomène eutectique est mesurée par l'aire sous la courbe d'analyse thermique différentielle.

Les alliages sont préparés à partir d'un mélange de poudres : silicium 99,9 % et argent spectrographiquement pur. Le mélange est fondu plusieurs fois pour obtenir une bonne homogénéité. Une première fois, les poudres, bien mélangées, sont fondues dans un creuset couvert en alumine, sous atmosphère d'hydrogène purifié, dans un four à fil de molybdène qui porte l'ensemble à plus de 1400°C. Après refroidissement, le lingot est écrouté, puis fondu une seconde fois dans un tube en verre « pyrex » scellé sous hydrogène. Le tube scellé est placé dans un creuset de graphite et porté à plus de 1300°C. Le verre fondu, plus léger, traverse

l'alliage en l'homogénéisant et en le débarrasant des oxydes. Après solidification du lingot, la couche de verre superficielle est éliminée par attaque à l'acide fluorhydrique. Le lingot, fondu une troisième fois, est coulé en un cylindre de 10 mm de diamètre. On obtient un barreau de 70 mm de long qui sera tronçonné pour l'étude analytique. Un examen micrographique des sections permet d'en comparer les structures. Le silicium est, d'autre part, dosé, après dissolution, par spectrophotométrie du complexe jaune silicomolybdique. On s'assure ainsi de l'homogénéité de l'alliage et de son titre.

L'analyse thermique, simple ou différentielle, est faite sur des échantillons tournés dans la masse : diamètre, 6,5 mm et longueur, 8 mm.

Les résultats des mesures sont reportés dans le tableau ci-dessous :

Composition		Masse	Température (°C)		Aire
pondérale.	at. Si %.	échantillon.	liquidus.	eutectique.	($\Delta t°$ × temps).
0,45	1,709	2,2945	955	844	0,682
0,85	3,191	2,6793	945	844	1,430
1,26	4,679	2,1055	920	855	2,325
1,83	6,670	2,4470	898	844	2,798
2,45	8,807	2,5042	880	847	3,735
3,02	10,690	2,3754	–	845	6,960
3,08	10,925	2,2688	–	843	7,307
3,16	11,150	2,1763	–	845	7,600
3,18	11,215	2,4868	–	847	7,187
3,54	12,370	2,2035	885	844	6,840
3,82	13,250	2,1785	918	845	6,120
4,45	15,190	2,1873	955	845	5,140
6,62	21,420	2,4527	1060	845	3,368
11,80	33,970	1,1320	1190	853	1,170
34,90	67,350	1,2797	1325	840	1,290
49,93	79,320	0,5908	1350	845	0,720

La composition eutectique déterminée par le diagramme de Tammann se trouve à 3,16 % de silicium en poids, soit 11,15 at. %. La température d'eutexie est voisine de 845°C.

La solubilité de l'argent dans la phase α (silicium solide) a été déterminée par Boltaks ([5]) entre 1200 et 1390°C. Elle est très faible et rétrograde, passant par un maximum : 4.10^{-4} % at. Ag vers 1350°C. Pour extrapoler les mesures de Boltaks, nous avons établi que le coefficient de partage k entre le liquide et le solide α varie suivant la loi

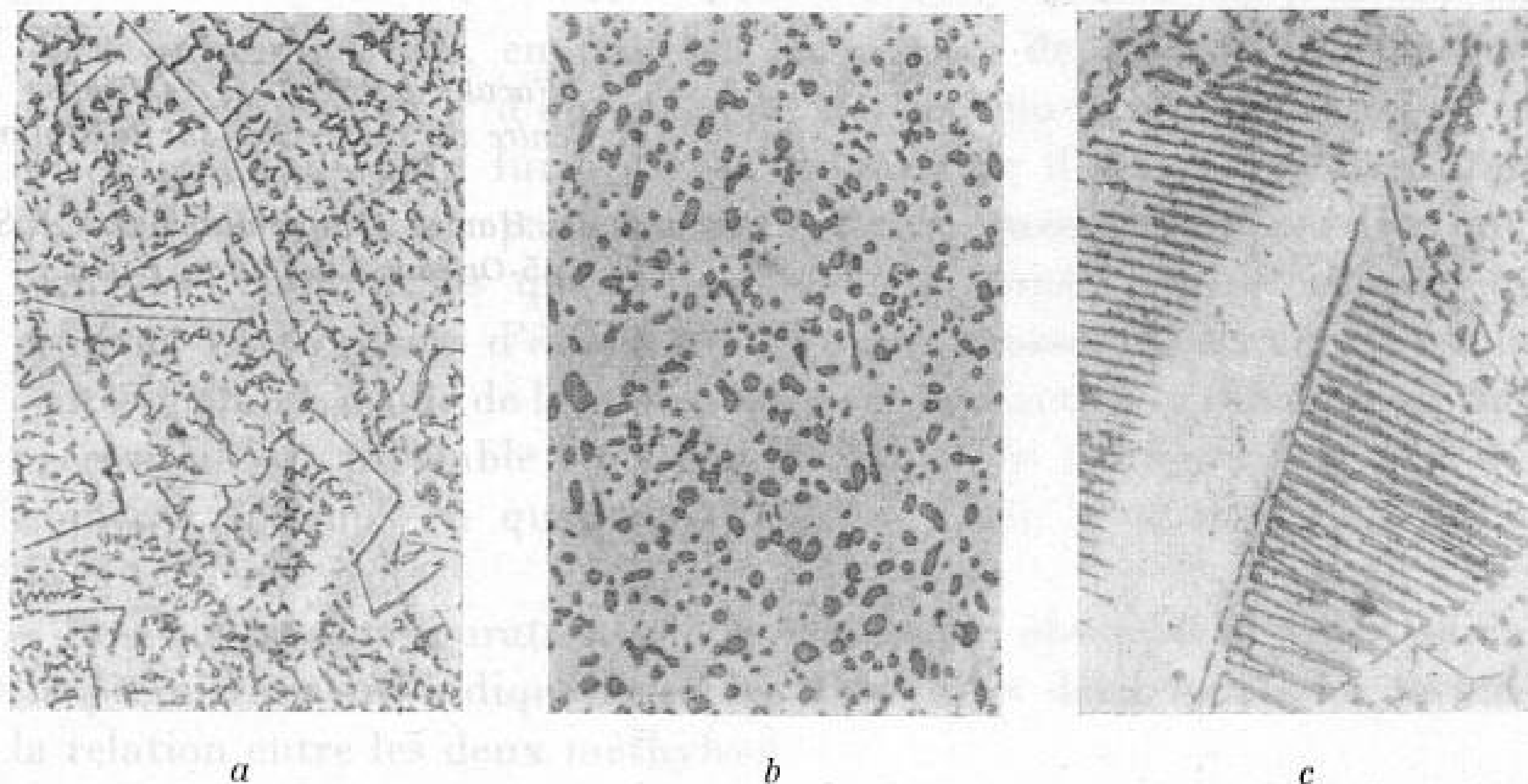
$$\log k = 19,6 - \frac{39\,450}{T} \quad \text{(T en degrés Kelvin).}$$

A la température d'eutexie $T_e = 1118°K$, la fraction atomique est $X^l_{Ag} = 0,89$, ce qui donne pour l'argent dissous dans la phase α :

$$X^{\alpha}_{Ag} = 1,2.10^{-16}.$$

La phase α qui se sépare à l'eutexie avec $1,2.10^{-14}$ % at. Ag peut être considérée comme du silicium pur. Quant à la deuxième phase solide de l'eutectique, les recherches effectuées jusqu'à ce jour montrent qu'elle est constituée d'argent pur.

MORPHOLOGIE DES ALLIAGES OBTENUS. — Les alliages dont il est question ont une composition voisine de l'eutectique et ils ont été solidifiés sous



Micrographies de l'alliage eutectique Ag-Si (G × 400).

(a) Structure de l'eutectique « dégénéré ».

(b) Le même alliage traité 84 h à 800°C.

(c) Exemple d'un domaine lamellaire dans l'eutectique.

forme de cylindre vertical, assez lentement; la vitesse de refroidissement étant de l'ordre de 400°/h.

De nombreuses coupes effectuées perpendiculairement à l'axe des lingots ont montré qu'en général l'eutectique était dégénéré : c'est-à-dire que les phases solides cristallisent indépendamment, l'argent constitue une matrice continue et le silicium croît en cristaux à facettes. Toutefois dans quelques régions on peut observer une structure eutectique lamellaire. Des mesures d'intervalles ont montré que la distance moyenne entre deux lamelles de silicium est de 6 μ.

Les alliages soumis à des recuits prolongés : 80 h sous vide à 800°C, présentent une structure profondément modifiée. Le silicium s'est rassemblé en cristaux aux contours arrondis. La diffusion des atomes dans l'alliage argent-silicium est donc rapide dans le solide. Boltaks [4] a mis en évidence

quantitativement la diffusion rapide de l'argent dans le silicium solide entre 1100 et 1350°C.

(*) Séance du 8 septembre 1969.

(1) T_e et C_e désignent respectivement les température et concentration eutectiques.

(2) M. G. ARRIVAUT, *Comptes rendus*, 146, 1908, p. 859

(3) V. GOTTARDI, *Metal. Ital.*, 10, 1957, p. 721.

(4) J. P. HAGER, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 227, n° 4, 1963, p. 1000.

(5) B. I. BOLTAKS et HSÜEH SHIH-YIN, *Soviet physics solid state*, 2, n° 11, 1961, p. 2383, traduction de *Fizika Tverdogo Tela*, 2, n° 11, p. 2677 à 2684.

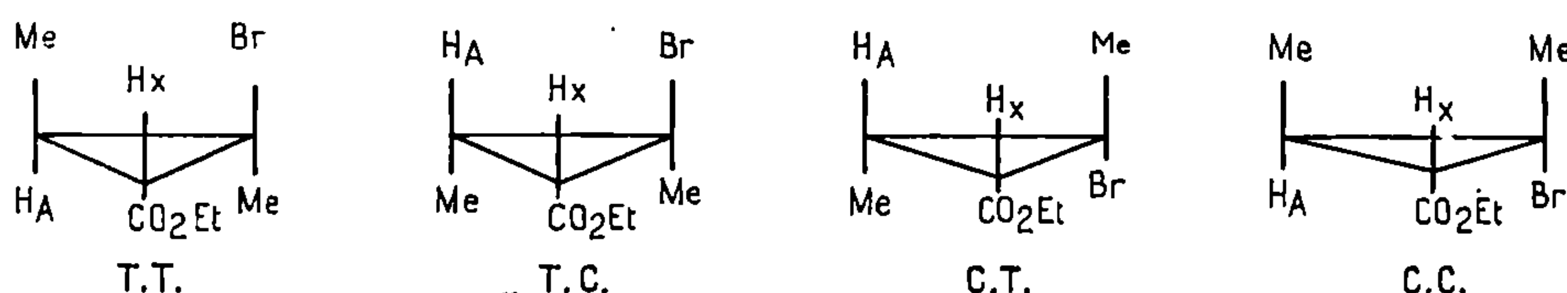
(*Faculté des Sciences d'Orléans*
et *Centre de Recherches sur la Chimie de la Combustion et des Hautes Températures, C.N.R.S.*,
45-Orléans-La-Source, Loiret.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la configuration de bromo ester cyclopropaniques* [1]. Note (*) de MM. **Michel Vidal**, **Jean-Louis Pierre** et **Paul Arnaud**, transmise par M. Georges Champetier.

Les quatre isomères du diméthyl-2.3 bromo-2 cyclopropane carboxylate d'éthyle ont été préparés et séparés. Leurs configurations respectives ont été élucidées par résonance magnétique nucléaire.

Par décomposition, en présence de poudre de cuivre, du diazoacétate d'éthyle en présence d'un mélange des bromo-2 butène-2 *cis* et *trans*, on obtient (outre du fumarate et du maléate d'éthyle), quatre produits qui après séparation par chromatographie gazeuse préparative ont été identifiées comme les quatre isomères du diméthyl-2.3 bromo-2 cyclopropane carboxylate d'éthyle (infrarouge, masse moléculaire et analyse centésimale). L'étude de la stéréochimie de la réaction carbénique considérée nécessitait au préalable une identification de configuration des quatre isomères, obtenus en quantités inégales. Cette identification fait l'objet de la présente Note.

Les quatre configurations de la structure obtenue sont les suivantes (la première lettre indique la relation entre les deux fonctions, la seconde la relation entre les deux méthyles).



Les quatre isomères obtenus sont repérés par leur temps de rétention en C. P. V., dans des conditions identiques ainsi que par leurs indices de réfraction.

L'ensemble des résultats R. M. N. est rapporté dans le tableau.

Discussion. — Le couplage vicinal J_{HA-HX} sur le cycle est un critère rigoureux de la relation *cis* ou *trans* des protons HA et HX avec, de manière générale [3] :

$$J_{cis} = 7 \text{ à } 12 \text{ c/s}, \qquad J_{trans} = 3 \text{ à } 8 \text{ c/s}.$$

Ceci permet d'attribuer la relation *trans* à ces protons dans les produits P 1 et P 4, la relation *cis* dans les produits P 2 et P 3 (P 1 est donc TT ou CC et inversement pour P 4; P 2 est TC ou CT et inversement pour P 3).

Aucun autre renseignement ne peut être tiré des constantes de couplage. L'utilisation des glissements chimiques nécessite de connaître l'influence sur ceux-ci des groupements ester et brome, influence additive en première approximation, sur un noyau cyclopropanique, tout au moins dans CCl_4 [4].

TABLEAU.

Δ (c/s) = $\delta CCl_4 - \delta C_6D_6$.

			CH_2(Et).	Me(Et).	Me (Br.).	Me (CH).	H_X.	H_A.	J_{AX}. (c/s).	J_{CH_A-Me} (c/s).	J_{Et} (c/s).
P 1	n_D^{21} 1,467₀.	δ_{CCl_4} (10^{-6})	4,08	1,25	1,87	1,30	1,80	1,30	5,4	Illisible	7,2
		$\delta_{C_6D_6}$ (10^{-6})	3,66	0,68	1,62	0,83	$\simeq$ 1,60	$\simeq$ 0,80	5,5	–	7,2
		Δ (c/s)	+25,2	+34,2	+15	+28,2	> 0	> 0	//////	//////////	/////
P 2	n_D^{21} 1,472₅.	δ_{CCl_4} (10^{-6})	4,08	1,25	1,85	1,34	1,58	1,34	9,6	6,1	7,2
		$\delta_{C_6D_6}$ (10^{-6})	3,99	1,00	1,47	1,44	1,43	0,80	9,6	6,3	7,2
		Δ (c/s)	+ 5,4	+15	+22,8	— 6	+ 9	+32,4	//////	//////////	/////
P 3	n_D^{21} 1,470₀.	δ_{CCl_4} (10^{-6})	4,08	1,27	1,86	1,21	2,19	1,93	10,3	5,8	7,2
		$\Delta_{C_6D_6}$ (10^{-6})	3,61	0,67	1,61	0,77	2,00	1,47	10,4	6,0	7,2
		δ (c/s)	+28,2	+36	+15	+26,4	+11,4	+27,6	//////	//////////	/////
P 4	n_D^{21} 1,474₀.	δ_{CCl_4} (10^{-6})	4,13	1,27	1,80	18	1,30	2,00	6,8	6,5	7,2
		$\delta_{C_6D_6}$ (10^{-6})	4,05	1,04	1,45	0,65	1,16	2,13	7,0	6,5	7,2
		Δ (c/s)	+ 4,8	+13,8	+21	+31,8	+ 8,4	— 7,8	//////	//////////	/////

Dans CCl_4 comme dans le benzène, un méthyle *cis* d'un groupement ester résonne à champ plus faible qu'un méthyle *trans*. L'écart est très faible dans CCl_4, mais très net dans le benzène [(5), (6), (7)].

Dans notre cas, le méthyle porté par le carbone 2 est de toutes façons géminé avec un brome. Le critère de déplacement chimique sera donc essentiellement sa position *cis* ou *trans* par rapport au groupe ester. Dans le benzène, les produits 1 et 3 ont le méthyle singulet à 1,62 et $1,61.10^{-6}$ alors que pour 2 et 4 le méthyle résonne à 1,47 et $1,45.10^{-6}$. Dans 1 et 3, ce méthyle est donc *cis* du groupement ester; il est *trans* dans 2 et 4.

L'effet de solvant, plus important pour 2 et 4 est également en accord avec ces conclusions (7).

Ces résultats suffisent pour attribuer les quatre configurations :

P 1 = TT, P 2 = CT, P 3 = TC, P 4 = CC.

On peut noter de manière générale, la cohérence de ces conclusions au sein du tableau de résultats : P 1 et P 3 présentent au niveau des effets de solvant de multiples analogies, de même que P 2 et P 4, ces deux groupes étant entre eux nettement différenciés. Ceci confirme que l'effet de solvant est essentiellement induit par le groupement ester. Les spectres ont été enregistrés par M. Gey sur « Perkin-Elmer » R-10 (60 Mc) avec le T. M. S. comme référence interne.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) R. M. N. des petits cycles, XIV; partie XIII : référence (2).

(2) J.-L. Pierre, M. Vidal et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(3) J.-L. Pierre et P. Arnaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1040.

(4) J. Seyden-Penne, Communication personnelle.

(5) P. S. Wharton et J. I. Bair, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1681.

(6) J. Seyden et T. Strzalko, *Comptes rendus*, 260, série B, 1965, p. 5059.

(7) J. Seyden, T. Strzalko et M. Plat, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 3611.

(*Laboratoire de Chimie organique III,*
Faculté des Sciences,
Domaine Universitaire,
38 - *Saint-Martin d'Hères,*
Isère.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse totale de stéroïdes II : Synthèse dans la série de l'œstrone.* Note (*) de MM. **Alain Horeau, Laurent Ménager** et **Henri Kagan**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Un grand nombre de produits intermédiaires permettant la synthèse totale des stéroïdes et notamment de l'œstrone sont des dérivés méta-substitués de l'anisol dont l'accès n'est pas immédiat.

Le *m*-méthoxyallylbenzène 3 nous a paru se présenter comme une « plaque tournante » et nous décrivons ici : 1° sa préparation facile à partir de l'eugénol 1, produit naturel abondant et bon marché et 2° la fonctionnalisation de la double liaison permettant le passage à des précurseurs déjà connus dans la synthèse de l'œstrone 10 [(1), (2)].

1° le phosphate d'eugénol 2 est préparé quantitativement par traitement de l'eugénol 1 par le phosphite d'éthyle en solution dans le tétrachlorure de carbone et en présence de triéthylamine (3).

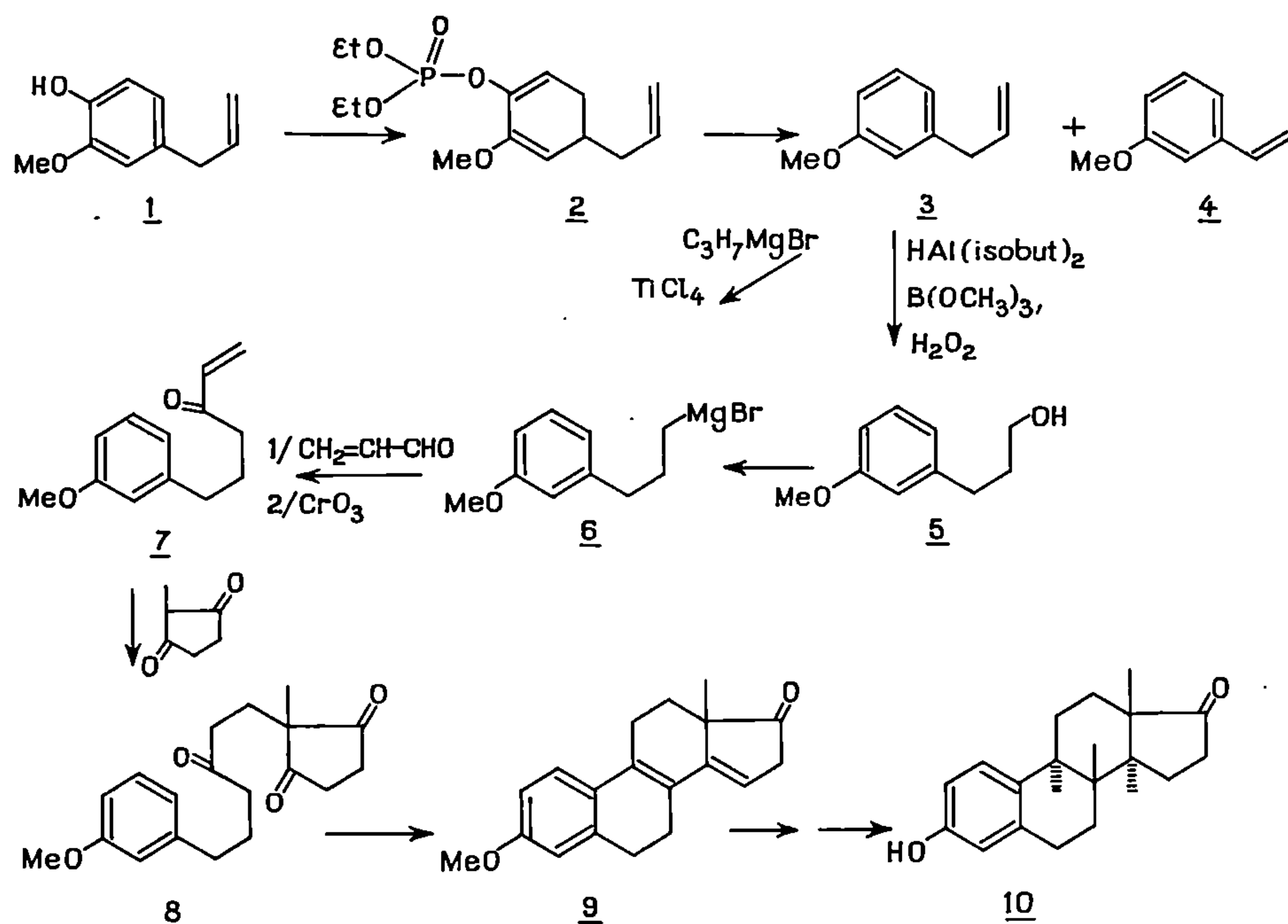
Nous avons ensuite utilisé la méthode de Kenner et Williams (4) pour réduire le phosphate 2 en *m*-méthoxyallylbenzène 3. La réduction est effectuée par le sodium dans l'ammoniac liquide, le rendement en oléfine 3 pure est d'environ 75 % si l'on opère en présence de 3 équivalents d'éthanol. En absence d'alcool on recueille un mélange d'éthyléniques 3 et 4 et de carbure saturé qui provient de leur réduction.

2° Le *m*-méthoxyallylbenzène 3 est susceptible d'un grand nombre de transformations utilisables en synthèse totale. Quelques essais d'addition anti-Markownikow sur la double liaison se sont révélés infructueux : ainsi l'addition de HBr en présence de peroxyde de benzoyle n'est pas régiospécifique et donne lieu à un mélange, résultat en accord avec les travaux effectués par Fetizon sur l'analogue para (5).

Cependant nous avons utilisé avec succès des réactions nouvelles qui ont permis de préparer le magnésien 6 dans de bonnes conditions.

6 a été obtenu en une seule étape en appliquant le procédé de Cooper et Finkbeiner (6) : le *m*-méthoxyallylbenzène est traité par le magnésien du bromure de *n*-propyle en présence de tétrachlorure de titane. En effet les auteurs ont montré que $TiCl_4$ favorise une réaction d'échange entre le magnésien des halogénures d'alcoyle et les oléfines terminales ; le rendement en magnésien 6 est d'environ 60 %. Traité aussitôt par l'anhydride carbonique, il conduit à l'acide *m*-méthoxyphénylbutyrique qui est cyclisé quantitativement en méthoxy-6 tétralone-1. Le *m*-méthoxyallylbenzène 3 a également été transformé en alcool 5 par la réaction d'hydroboration de Teisseire et Plattier (7) qui utilise le borate de méthyle et l'hydrure de diisobutylaluminium comme agent réducteur ; cette technique de préparation *in situ* de borane a l'avantage sur la méthode de Brown d'être moins coûteuse.

Le magnésien 6 est alors obtenu de façon classique à partir du bromure correspondant. Il peut réagir sur l'acroléine pour donner un alcool allylique facilement transformé en cétone éthylénique 7 ([8]). La condensation de 7 sur la méthyl-2 cyclopentanedione-1.3 donne la tricétone bicyclique



classique 8 qui se transforme très aisément en composé monocétonique tétracyclique 9 précurseur immédiat de l'œstrone 10.

En conclusion le *m*-méthoxyallylbenzène 3 est préparé facilement à partir de l'eugénol, il se prête à de nombreuses transformations utilisables en synthèse totale stéroïde; d'autres exemples d'application seront détaillés ultérieurement.

(*) Séance du 7 juillet 1969.

(1) R. Bucourt, M. Vignau et J. Weill-Raynal, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 834.

(2) G. H. Douglas, J. M. H. Graves, D. Hartley, G. A. Hughes, B. J. Loughlin, J. Siddal et H. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5072.

(3) H. Mc Combie, B. C. Saunders et G. J. Stacey, *J. Chem. Soc.*, 1945, p. 380.

(4) G. V. Kenner et N. R. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 552.

(5) J. Delobelle et M. Fetizon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1894.

(6) G. D. Cooper et H. L. Finkbeiner, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1493.

(7) P. Teisseire et M. Plattier, *Recherches*, 13, 1963, p. 34.

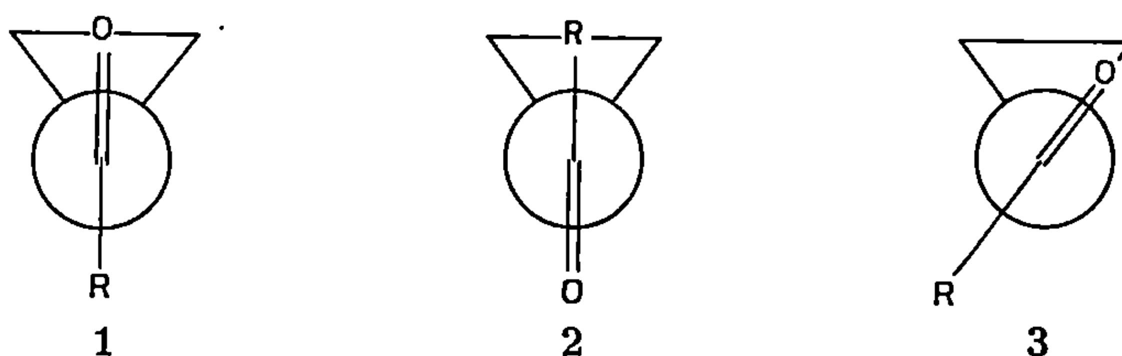
(8) A. E. Vanstone et S. S. Whitehurst, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 1972.

(*Laboratoire de Chimie organique des Hormones, Collège de France, 11, place Marcelin-Berthelot, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude en résonance magnétique nucléaire de cyclopropylcétones et formaldéhydes gem-disubstitués*. Note (*) de Mlle **Tekla Strzalko** et Mme **Jacqueline Seyden-Penne**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

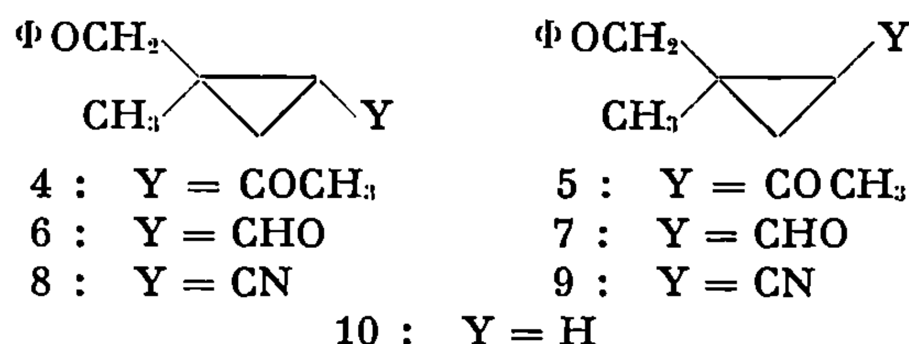
La conformation de cyclopropylcétones et formaldéhydes est définie par effets de solvants et examen des constantes de couplage.

Il semble, d'après les données de la bibliographie [(1), (2), (3)] que les dérivés carbonylés cyclopropaniques existent préférentiellement sous formes bisectées *s-cis* 1 ou *s-trans* 2. L'existence de formes gauches 3 a été également invoquée pour le cyclopropane formaldéhyde (R = H) (4) et le vinylcyclopropane [(5), (6)].



Nous avons montré (8) qu'il était possible de mettre en évidence la conformation *s-cis* privilégiée de la diméthyl-2.2 cyclopropylméthylcétone par effet de solvant CCl_4-benzène en R. M. N., confirmant ainsi les résultats antérieurs de Pierre et Arnaud (7).

Nous étudions ici par la même méthode la conformation de phénoxyméthyl-2 méthyl-2 cyclopropylméthylcétones 4 et 5 et des formaldéhydes 6 et 7.



Synthèse des composés étudiés. — Les cétones 4 et 5 ont été obtenues par action de l'iodure de méthylmagnésium sur les nitriles 8 et 9 dans l'éther.

La synthèse des aldéhydes 6 et 7 a été réalisée, soit par action du carbonate d'argent adsorbé sur célite, dans le benzène (11), sur chaque alcool pur correspondant (10), soit par réaction du triéthoxyaluminohydrure de lithium dans l'éther (12) sur le nitrile 8 : avec 1 ou 1,5 équiv de réactif, on obtient le mélange des aldéhydes 6 (60 %) et 7 (40 %) accompagné,

si l'on opère avec un défaut de réactif, du mélange de nitriles 8 et 9 dans des proportions voisines de leur équilibre thermodynamique [9].

Quant au composé 10 qui sert de référence, il a été préparé par réaction de Simmons-Smith [13] sur le dérivé éthylénique correspondant [14]. Le diméthyl-2.2 cyclopropane 11 est commercial.

ANALYSE DES SPECTRES DE R. M. N. — Les mesures ont été effectuées sur un appareil « Varian » A 60 à 37°C.

— Nous portons dans le tableau I les déplacements chimiques des protons méthyliques et méthyléniques exocycliques de 4, 5, 6, 7, 10 et des dérivés gem-diméthylés analogues dans $CDCl_3$ et le benzène.

— Nous portons également les effets de solvants $\Delta_{C_6H_6}^{CDCl_3} = \delta_{CDCl_3} - \delta_{C_6H_6}$ et les effets de solvants corrigés [15] : $(\Delta_{C_6H_6}^{CDCl_3})_X - (\Delta_{C_6H_6}^{CDCl_3})_{10}$ pour 4, 5, 6, 7 et $(\Delta_{C_6H_6}^{CDCl_3})_X - (\Delta_{C_6H_6}^{CDCl_3})_{11}$ pour les dérivés gem-diméthylés.

Nous portons également dans le tableau II les incréments $\delta_X - \delta_{10}$ pour 4, 5, 6, 7 et $\delta_X - \delta_{11}$ pour les dérivés gem-diméthylés mesurés

TABLEAU I.

Déplacements chimiques δ exprimés en parties par million (Me_4Si, étalon interne).

	CH_2.				CH_3.			
Composé.	$CDCl_3$.	C_6H_6.	$\Delta_{C_6H_6}^{CDCl_3}$.	Δ_{corr}.	$CDCl_3$.	C_6H_6.	$\Delta_{C_6H_6}^{CDCl_3}$.	Δ_{corr}.
10	3,72	3,47	+0,25	–	1,22	1,13	+0,09	–
4	3,80	3,35	+0,45	+0,20	1,23	1,22	+0,01	—0,08
5	3,89	3,83	+0,006	—0,19	1,37	1,12	+0,25	+0,16
6 (*)	3,79	3,26	+0,53	+0,27	1,39	1,12	+0,27	+0,18
7 (**)	4,00	3,70	+0,30	+0,05	1,38	0,99	+0,39	+0,30
11 ($(CH_3)_2$-cyclopropane)					1,04	0,98	+0,06	–
12 (*) (CH_3(T), CH_3(C), $COCH_3$) C					1,05	1,08	—0,03	—0,09
12 T					1,17	0,95	+0,22	+0,16
13 (***) (CH_3(T), CH_3(C), CHO) C					1,23	0,97	+0,26	+0,20
13 T					1,20	0,78	+0,42	+0,36

(*) $J_{H,CHO}$ = 4,6 Hz dans $CDCl_3$, 4,4 Hz dans C_6H_6 (les mesures sont à ± 0,1 Hz).
(**) $J_{H,CHO}$ = 4 Hz dans $CDCl_3$, 4,1 Hz dans C_6H_6.
(***) $J_{H,CHO}$ = 5 Hz dans $CDCl_3$, 4,9 Hz dans C_6H_6.

TABLEAU II.

Composé	4.	5.	6.	7.	($COCH_3$) C.	($COCH_3$) T.	(CHO) C.	(CHO) T.
Incrément :								
CH_2	+0,08	+0,17	+0,07	+0,28	–	–	–	–
CH_3	+0,01	+0,15	+0,17	+0,16	+0,01	+0,13	+0,19	+0,16

dans $CDCl_3$; dans le benzène on se heurte à des difficultés quand les sites polaires sont trop proches.

Discussion des résultats. — L'application de la règle empirique de Connolly et Mc Crindle ([16]) aux $\Delta_{C_6H_6}^{CDCl_3}$ des cétones 4 et 5 conduit à leur attribuer une conformation *s-cis* très largement privilégiée. Les Δ_{corr} sont égaux pour les $\underline{CH}_3$ comparables des différents composés : $\underline{CH}_3$ de 4 et méthyle (C) de 12; $\underline{CH}_3$ de 5 et méthyle (T) de 12.

La position du signal du $\underline{CH}_3$ cétonique ($\delta = 2{,}25$ pour 4; $\delta = 2{,}28$ pour 5) confirme cette conclusion d'après les données de Pierre et Arnaud ([7]).

— Pour les aldéhydes l'application de cette même règle est également possible puisque les populations des divers conformères sont très voisines dans les deux solvants considérés (les constantes de couplage $J_{\underline{H},CHO}$ y sont sensiblement égales) : ceci nous conduit à leur attribuer une conformation *s-trans* privilégiée puisque les $\Delta_{C_6H_6}^{CDCl_3}$ sont de même signe pour chaque groupe de protons, quelle que soit la configuration de la molécule.

Néanmoins Δ_{corr} a des valeurs différentes pour les CH_3 en *cis* ou en *trans* du carbonyle. Or, Berger ([17]) a montré que les effets de solvants sont identiques pour des méthyles géminés de cyclopropylcétones *s-trans* rigides, à condition que l'accessibilité des deux groupements soit identique ([18]). Les populations de conformères *s-cis* ou gauches sont donc loin d'être négligeables. Sur un modèle moléculaire, on voit, en effet, que pour ces derniers conformères, les $\underline{CH}_3$ ou les $\underline{CH}_2$ en *cis* du carbonyle sont plus près du plan de référence de Connolly et Mc Crindle : la diminution de Δ_{corr}, s'explique aisément : plus ces conformations *s-cis* ou gauches sont peuplées, plus Δ_{corr} est faible.

L'examen des constantes de couplage $J_{\underline{H},C\underline{H}O}$ permet de tirer la même conclusion : le cyclopropylformaldéhyde a une constante $J = 5{,}75$ ([4]); cette constante décroît pour le diméthyl-2.2 cyclopropylformaldéhyde 13 puis pour 6 et enfin pour 7; les populations de conformère *s-trans* diminuent dans le même sens, ce qui confirme les résultats obtenus par effets de solvants. Les déplacements chimiques des protons aldéhydiques dans $CDCl_3$ (6 : $\delta = 9{,}50$; 7 : $\delta = 9{,}57$; 13 : $\delta = 9{,}42$; cyclopropylformaldéhyde : $\delta = 8{,}92$) sont également en faveur de cette conclusion : plus la proportion de conformère *s-trans* est élevée, plus le proton aldéhydique subit l'effet diamagnétique du petit cycle.

Quant aux calculs d'incréments, s'ils montrent des différences de conformations entre cétones et aldéhydes, ils ne permettent pas de mettre en évidence les différences de populations que nous avons constatées. Ces différences entre aldéhydes et cétones sont aisément interprétables : il existe, pour ces derniers composés, entre le méthyle cétonique et les substituants du cyclopropane une forte interaction stérique qui défavorise

le conformère *s-trans*. Cette interaction est beaucoup moins importante dans le cas des aldéhydes.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) R. HOFFMANN, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3819.

(2) L. S. BARTELL, J. P. GUILLORY et coll., *J. Phys. Chem.*, 64, 1965, p. 3043; *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 705; *J. Chem. Phys.*, 43, 1965, p. 647.

(3) J. P. PETE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 357 et références citées.

(4) G. J. KARABATSOS et N. HSI, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 2864.

(5) M. J. JORGENSON et T. LEUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3769 et références citées.

(6) H. GUNTHER, H. KLOSE et D. WENDISCH, *Tetrahedron*, 25, 1969, p. 1531.

(7) J. L. PIERRE et P. ARNAUD, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1690.

(8) J. SEYDEN-PENNE, P. ARNAUD, J. L. PIERRE et M. PLAT, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 3719.

(9) J. SEYDEN-PENNE et T. STRZALKO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 645.

(10) T. STRZALKO et J. SEYDEN-PENNE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3627.

(11) M. FETIZON et M. GOLFIER, *Comptes rendus*, 267, 1968, p. 900.

(12) H. C. BROWN et C. P. GARG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1085.

(13) E. LE GOFF, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2048.

(14) W. N. WHITE et B. E. NORCROSS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 3265.

(15) P. LASZLO et J. L. SOONG, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 4472; T. WINKLER et W. VON PHILIPSBORN, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1969, p. 796.

(16) J. D. CONNOLLY et R. MC CRINDLE, *Chem. Ind.* (London), 1965, p. 379.

(17) C. BERGER, Communication personnelle.

(18) D. H. WILLIAMS, J. RONAYNE et R. G. WILSON, *Chem. Comm.*, 1967, p. 1089.

(*Groupe de Recherche n° 12,*
C. N. R. S.,
2 *à* 8, *rue Henri-Dunant,* 94-*Thiais,*
Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction électrochimique de dérivés d'hexafluorophosphate ou de tétrafluoroborate de cyclopentadiényl-fer-benzène.* Note (*)
de MM. **Didier Astruc**, **René Dabard** et **Étienne Laviron**, transmise par M. Henri Normant.

Les sels de cylopentadiényl-fer-arène sont réductibles à l'électrode à goutte en une vague à 2 électrons en milieu aqueux ou hydroalcoolique 50 %. Une étude en voltammétrie cyclique met en évidence une réduction en deux stades et la coulométrie permet d'isoler les produits ultimes de cette réduction : cyclopentadiène, benzène et fer.

Les sels de cyclopentadiényl-fer-benzène, préparés pour la première fois par Nesmeyanov ([1]), s'obtiennent par action du benzène sur le ferrocène en présence de $AlCl_3$ et de poudre d'aluminium à l'ébullition du benzène.

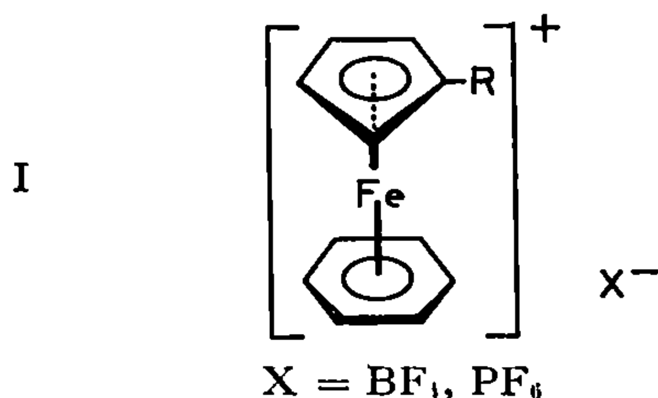
Tout dernièrement, Pauson ([2]) a réalisé la réduction de ces sels par KBH_4. Il isole une molécule neutre : le cyclopentadiényl-fer-cyclohexadiényle. Dessy et coll. ([3]) ont observé la réduction électrochimique de l'hexafluorophosphate de cyclopentadiényl-fer-benzène en solution dans le diméthoxyéthane et concluent à une réduction réversible à un électron de l'ion cyclopentadiényl-fer-benzène en molécule neutre.

Les résultats obtenus en solution aqueuse ou hydroalcoolique sont nettement différents et pour cette raison, nous avons entrepris d'étudier systématiquement le comportement polarographique de ces sels dans ces milieux.

Dans ce but ,nous avons synthétisé quelques sels tels que (I) et (II) :

— d'une part par action du benzène sur des dérivés hétérodisubstitués du ferrocène :

I



$X = BF_4, PF_6$

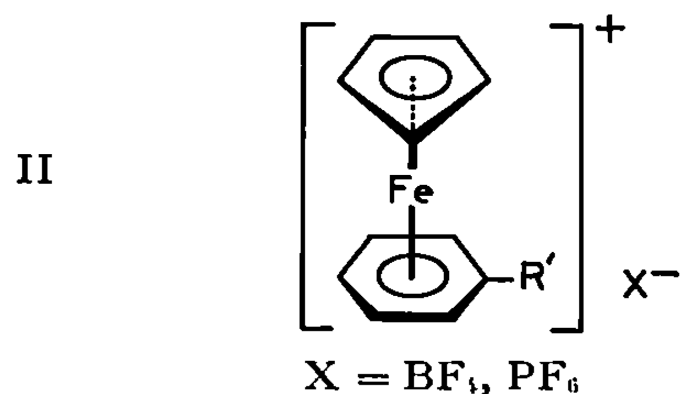
avec



$R = H, C_2H_5, n\text{-}C_3H_7, i\text{-}C_3H_7, CH_2C_6H_5$

— d'autre part par action de divers dérivés benzéniques sur le ferrocène :

II



$X = BF_4, PF_6$

avec



$R' = H, CH_3, C_2H_5, n\text{-}C_3H_7, i\text{-}C_3H_7, C(CH_3)_3, C_6H_5$

Les structures proposées sont en accord avec celles avancées par Pauson [2] et Nesmeyanov [[1], [4], [5]] pour des composés analogues. Les caractéristiques de ces sels seront publiés ultérieurement.

L'hexafluorophosphate d'acétyl cyclopentadiényl-fer-mésitylène a été préparé par action du mésitylène sur l'acétylferrocène.

ÉTUDES POLAROGRAPHIQUES. — Tous les produits synthétisés sont réductibles en polarographie et dans les conditions habituelles ($\tau \simeq 3$ s), en milieu hydroalcoolique 50 %. Leurs polarogrammes présentent une vague dont la hauteur correspond à deux électrons. Le potentiel de demi-vague est invariant avec le pH et avec la nature de l'anion; il varie très peu avec la nature des substituants des cycles organiques. A titre indicatif, nous avons porté dans le tableau I la valeur des potentiels de demi-vague pour divers sels substitués sur le cycle cyclopentadiénique à pH : 11,5. Dans le tableau II nous avons rassemblé les valeurs de $E_{1/2}$ pour divers substituants du cycle benzénique au même pH.

TABLEAU I.

Composé I.

R.....	H.	C_2H_5.	C_3H_7-*n*.	C_3H_7-*i*	$CH_2C_6H_5$.	$COCH_3$
$E_{1/2}$ en volts (E.C.S.).....	1,59	1,62	1,58	1,55	1,56	1,55 1,04 1,28

TABLEAU II.

Composé II.

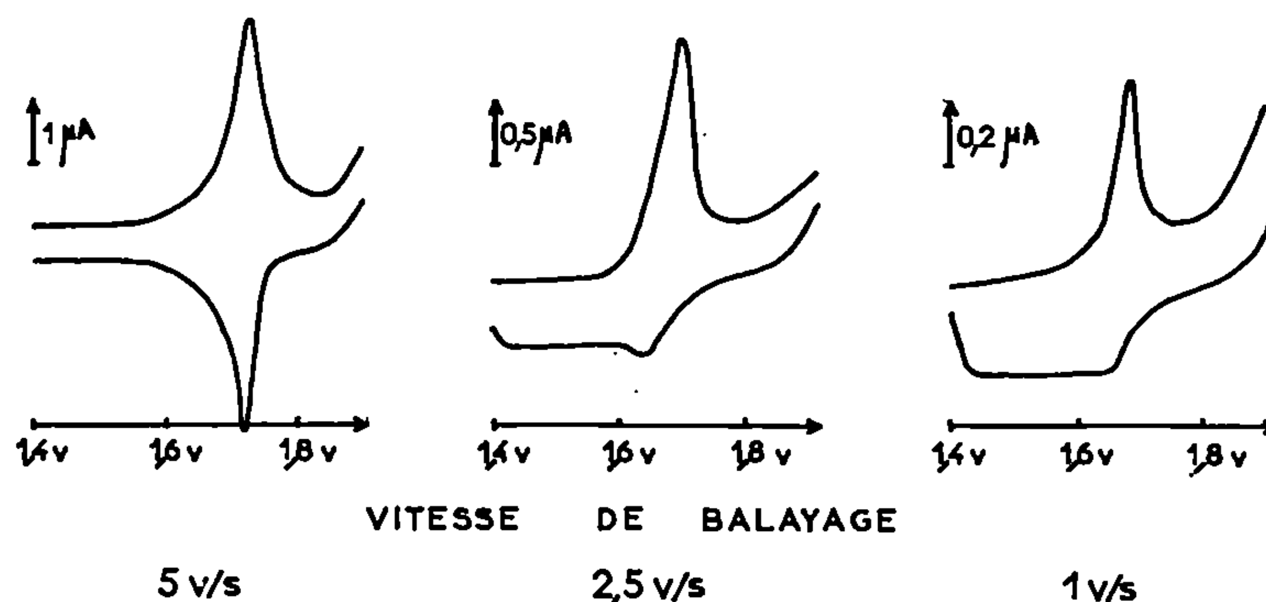
$R_2=R_3=H$. R_1...	H.	CH_3.	C_2H_5.	C_3H_7-*n*.	C_3H_7-*i*.	$C(CH_3)_3$.	C_6H_5.
$E_{1/2}$ en volts (E.C.S.)...	1,59	1,63	1,57	1,54	1,56	1,56	1,44

La hauteur de ces vagues a été déterminée par comparaison avec celle de la vague d'oxydation du ferrocène ou par comparaison directe avec la hauteur de la vague de réduction à $2e^-$ du carbonyle de l'hexafluorophosphate d'acétyl-cyclopentadiényl-fer-mésitylène.

COULOMÉTRIE ET RÉDUCTION A POTENTIEL CONTRÔLÉ. — L'analyse coulométrique montre également que la réduction des sels tels que (I) ou (II), en milieu basique (soude décinormale) consomme 2 F. La réduction à potentiel contrôlé permet de plus de mettre en évidence la production de cyclopentadiène et de benzène par analyse spectroscopique ultraviolette et de fer. Ce dernier résultat correspond à une réduction irréversible, et globalement à la réduction du fer ferreux.

VOLTAMMÉTRIE CYCLIQUE. — Cette technique de balayage très rapide permet de mettre en évidence un stade intermédiaire réversible. La figure montre l'oscillopolarogramme du tétrafluoroborate de cyclopentadiényl-fer-benzène en milieu aqueux en présence de perchlorate de sodium.

L'étude systématique, en voltammétrie cyclique, pour des vitesses de balayages différentes, montre que le caractère de réversibilité disparaît progressivement lorsque les vitesses de balayage décroissent de 5 à 1 V/s. A cette dernière vitesse, l'oscillopolarogramme ne comporte plus qu'une seule vague cathodique.



Solutions aqueuses; sel de fond, $NaClO_4$ 0,1 M.
Tétrafluoroborate de cyclopentadiényl-fer-benzène : 5.10^{-4} M.

La même étude réalisée en milieu hydroalcoolique (1-1) montre que la réversibilité demeure même pour des vitesses de balayage de l'ordre de 0,1 V/s.

Ces résultats peuvent s'interpréter dans l'hypothèse d'une réduction en deux stades :

On observe tout d'abord une réduction réversible du monocation pour donner une molécule peu stable, correspondant au cyclopentadiényl-fer-benzène ([3]) qui se décompose rapidement en milieu aqueux et en consommant un électron supplémentaire, pour conduire, de façon irréversible, au cyclopentadiène, au fer et au benzène.

TABLEAU III.

Rapport de la hauteur de la vague de réduction de (I, R=H) *à la hauteur de la vague d'oxydation à 1 e du ferrocène, en milieu hydroalcoolique* 50 %.

τ(s)	0,5	0,7	1	1,2	1,5	2	3	5
$\frac{h(I)}{h_{Fc\,II}}$	1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	2	2

Cette hypothèse est également en accord avec les résultats de polarographie pour des temps de chute variables de la goutte de mercure. Pour des temps de chute rapides (<1 s), la hauteur de la vague correspond à 1 électron alors que pour des temps de chute lents ($\geqq 3$ s), cette hauteur

correspond à deux électrons. Pour des temps intermédiaires la hauteur de la vague passe progressivement de 1 à 2 électrons. A titre d'exemple nous donnons dans le tableau III l'évolution de la hauteur de la vague de réduction du tétrafluoroborate de cyclopentadiényl-fer-benzène, pour différents temps de chute (τ) de la goutte de mercure.

(*) Séance du 8 septembre 1969.

([1]) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau et I. N. Bolesova, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 149, 1963, p. 615.

([2]) U. Khand, P. L. Pauson et W. E. Watts, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 2257.

([3]) R. E. Dessy, F. E. Stary, R. B. King et M. Waldrop, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, p. 471.

([4]) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau et L. S. Shilovtseva, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 160, 1965, p. 1327.

([5]) A. N. Nesmeyanov, N. A. Vol'kenau et I. N. Bolesova, *Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 166, 1966, p. 607.

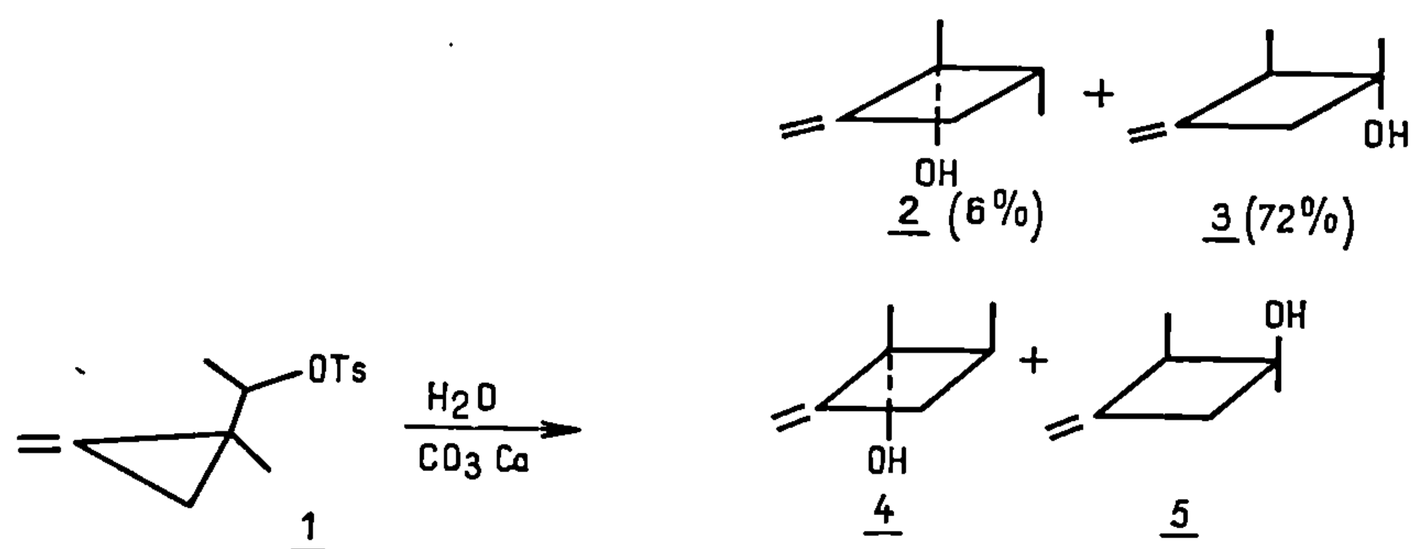
(*Laboratoire de Chimie organique E,*
Faculté des Sciences,
quai Dujardin, 35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hydrolyse du tosylate de (méthyl-1 méthylène-2 cyclopropyl)-méthylcarbinyle.* Note (*) de MM. **Honoré Monti** et **Marcel Bertrand**, transmise par M. Max Mousseron.

L'hydrolyse du tosylate de (méthyl-1 méthylène-2 cyclopropyl) méthylcarbinyle 1 conduit à peu près exclusivement à des produits résultant d'une expansion de cycle, le produit prédominant étant le diméthyl-1.2 méthylène-3 cyclobutanol *cis* 3.

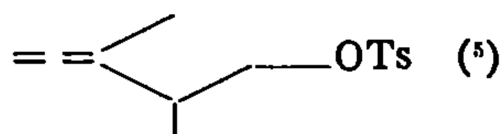
Si la solvolyse de substrats α cyclopropaniques a fait l'objet de nombreux travaux [(1), (2)], il ne semble pas que les dérivés de méthylène-cyclopropylcarbinols (qui constituent des systèmes homoallyliques) aient été étudiés de ce point de vue. La seule publication récente dans cette série concerne la désamination nitreuse de la méthylènecyclopropylcarbinylamine (3).

Nous apportons ici nos premiers résultats relatifs à l'hydrolyse du tosylate de (méthyl-1 méthylène-2 cyclopropyl) méthylcarbinyle 1 (4). Ce tosylate est un mélange de tosylates formé à partir de deux méthylène-cyclopropylcarbinols diastéréoisomères. La réaction est effectuée à chaud pendant 1 heure en milieu hétérogène sous forte agitation et en présence de CO_3Ca. Les produits sont ensuite séparés par entraînement à la vapeur d'eau (rdt quantitatif) et analysés par C. P. V. sur colonne de carbowax 20 M. Il apparaît six constituants dont certains peuvent être isolés à l'état pur. Les structures de quatre d'entre eux ont été établies et leurs proportions relatives déterminées. Il y a tout lieu de penser qu'elles correspondent à une répartition cinétique, les produits étant stables dans les conditions de la solvolyse.



Non séparables (14 %) + composés non identifiés (8 %).

L'un des composés mineurs 2 a été identifié par comparaison avec un échantillon authentique de diméthyl-1.4 méthylène-2 cyclobutanol *trans* obtenu par solvolyse du tosylate de diméthyl-3.4 pentadiène-1.2 yle-5 :



La structure 3 (diméthyl-1.2 méthylène-3 cyclobutanol *cis*) a été attribuée au produit majeur. *Infrarouge* (en cm^{-1}) : 3 356 [ν(O—H)], 3 096 [ν(C—H)], 1 681 [ν(C=C)], 868 $\left(\gamma_s = C\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}\right)$; *R. M. N.* (δ en 10^{-6}) : multiplet à 4,75 d'intensité 2 (protons oléfiniques), massif à 2,88 d'intensité 1 (proton cyclobutanique isolé), massif complexe à 2,6 d'intensité 2 (protons cyclobutaniques géminés), singulet à 1,17 d'intensité 3 (méthyle en position 1), doublet à 0,1 d'intensité 3 (méthyle en position 2).

Deux produits possédant des temps de rétention très voisins n'ont pu être séparés à l'état pur. Dans le spectre de R. M. N. de leur mélange, on reconnaît aisément les signaux attribuables aux divers types de protons de l'alcool 4 connu ([5]) et un ensemble de signaux formant un spectre très voisin de celui de l'alcool 3 : multiplet à $4{,}78.10^{-6}$, massif d'où émerge un triplet à $2{,}63.10^{-6}$, singulet à $1{,}35.10^{-6}$ et doublet à $1{,}07.10^{-6}$ (les intensités intégrées sont dans les rapports respectifs 2 : 3 : 3 : 3). C'est pourquoi on peut raisonnablement attribuer la structure 5 au produit correspondant.

La stéréochimie proposée pour les alcools 3 et 5 repose sur les remarques suivantes :

— l'alcool 3 a un temps de rétention plus grand que l'alcool 5 sur carbowax 20 M (OH moins encombré);

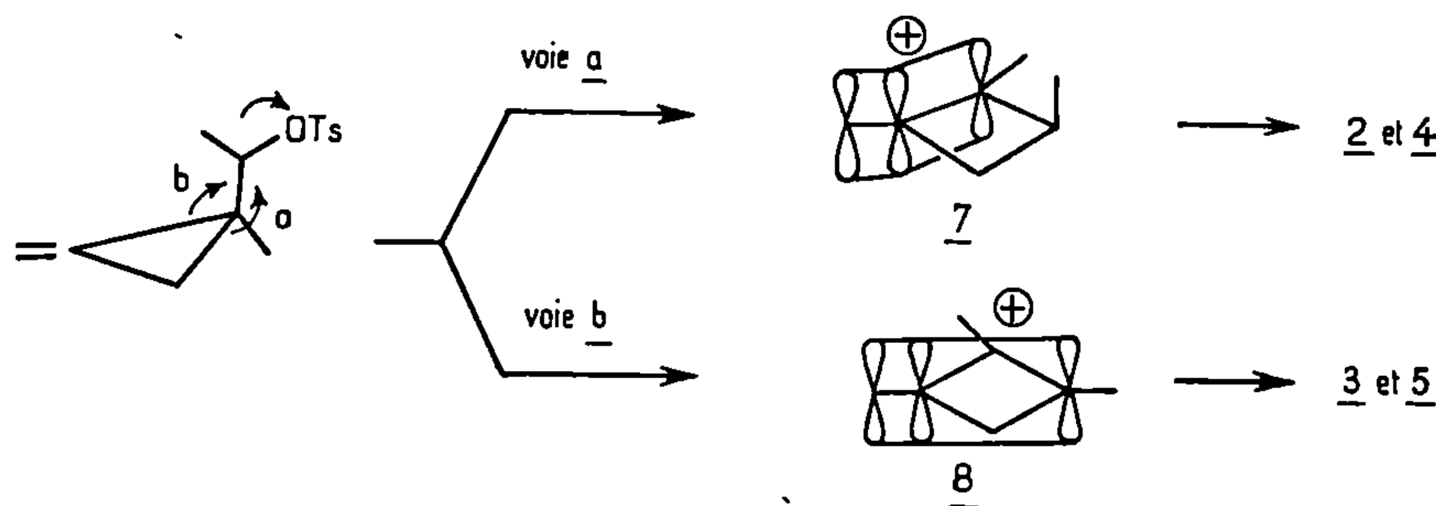
— le déplacement chimique des protons du méthyle en position 1 est plus faible dans l'alcool 3 (δ = 1,17) où les méthyles en 1 et 2 sont *cis* que dans l'alcool 5 (δ = 1,35) où ils sont *trans*, résultat en accord avec les données de R. M. N. relatives aux deux diméthyl-1.2 cyclobutanols isomères de stéréochimie connue ([6]);

— le proton cyclobutanique isolé de l'alcool 3 résonne pour une valeur du champ plus faible (δ = 2,88) que le proton correspondant de l'alcool 5 (δ = 2,65), résultat compatible avec le fait que H et OH sont *cis* dans l'alcool 3 ([7]).

Deux faits émergent de cette étude préliminaire :

— l'absence totale de dérivés cyclopropaniques dans les produits de solvolyse;

— l'obtention nettement prédominante des diméthyl-1.2 méthylène-3 cyclobutanols stéréoisomères 3 et 5 à côté des diméthyl-1.4 méthylène-2 cyclobutanols 2 et 4.



Ces résultats suggèrent que le départ du groupement libérable et l'expansion de cycle sont concertés, l'expansion pouvant se faire par deux voies conduisant respectivement à un cation allylique 7 ou homoallylique 8.

Bien qu'il ne paraisse pas nécessaire d'invoquer la participation du doublet π homoallylique à la formation de l'état de transition, des expériences complémentaires doivent être réalisées pour mettre en évidence une participation éventuelle de ce doublet. En outre, le tosylate traité provenant d'un mélange de deux méthylènecyclopropylcarbinols diastéréoisomères, on envisage d'isoler ces deux alcools et d'étudier séparément la solvolyse des deux tosylates correspondants afin de vérifier si le mélange obtenu est le même dans les deux cas.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) R. Breslow dans P. de Mayo, *Molecular Rearrangements*, Ed. Interscience Publishers, New-York, N. Y., 1963.

(2) M. Hanack et H. Meyer, cités dans M. Hanack et H. J. Schneider, *Fortschr. Chem. Forschg*, 8, 1967, p. 565.

(3) Akio Nishimura, Hiroshi Kato, Masaki Ohta, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5083.

(4) La synthèse de l'alcool correspondant a fait l'objet d'une publication préliminaire : M. Bertrand et H. Monti, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 998.

(5) M. Bertrand et M. Santelli, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 231.

(6) M. Julia, Y. Noël et R. Guégan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3748.

(7) L. J. Dolby et C. Wilkins, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 2751.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S. n°* 109,
Faculté des Sciences,
place Victor-Hugo, 13-*Marseille,* 3e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouveaux adduits de l'acétylène dicarboxylate de méthyle sur les Δ_2-thiazolines.* Note (*) de Mlle **Catherine Divorne** et M. **Jean Roggero**, transmise par M. Max Mousseron.

Dans une Note précédente [1] nous avons décrit les adduits de l'acétylène dicarboxylate de méthyle et de diverses Δ_2-thiazolines, obtenus en solution dans le DMF, en indiquant que d'autres composés étaient en cours d'étude.

Les structures de deux nouveaux adduits de la méthyl-2 et de l'éthyl-2 thiazolines avec l'ester acétylénique en solution éthanolique ont été élucidées et font l'objet de la présente Note. Nous appellerons I et II ces composés.

I et II sont des adduits d'une molécule de base hétérocyclique et de deux molécules d'ester comme le montrent les microanalyses.

TABLEAU I.

		C.	H.	N.
I. $C_{16}H_{19}O_8NS$.	Calculé %.......	49,86	4,97	3,63
	Trouvé %.......	49,77	5,02	3,76
II. $C_{17}H_{21}O_8NS$.	Calculé %.......	51,10	5,26	3,51
	Trouvé %.......	50,87	5,35	3,37

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet comportent trois maximums de forte intensité comme ceux des adduits précédents, mais indiquent une délocalisation électronique plus étendue qui se manifeste en particulier sur la transition la plus voisine du visible.

TABLEAU II.

	λ (nm).			log ε.		
I..............	212	267	382	3,90	3,63	4,31
II..............	218	270	397	4,06	3,80	4,33

$c = 4.10^{-5}$ mole.l^{-1} dans l'éthanol anhydre.

Ces spectres sont profondément modifiés en milieu acide ainsi qu'on peut le voir dans le tableau III.

TABLEAU III.

	λ (nm).			log ε.		
I..............	208	272	332	3,71	3,99	3,61
II..............	214	290	–	3,84	4,08	–

$c = 8.10^{-5}$ mole.l^{-1} dans éthanol-$HClO_4$ (2-1).

On doit donc considérer que la protonation des adduits I et II diminue très fortement l'étendue du système π.

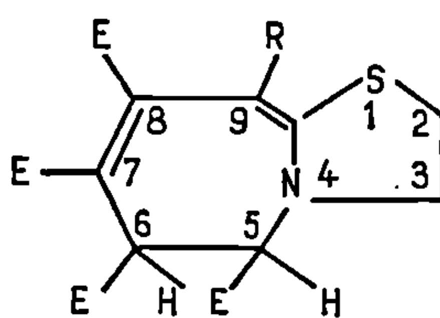
Les spectres de résonance magnétique nucléaire permettent d'observer les groupements carbométhoxy entre 3,62 et 3,75 (δ), un système AB centré sur 5 et le signal d'un proton vinylique ou d'un groupement méthyle selon le composé. Les protons du cycle thiazoline forment un système A_2B_2.

TABLEAU IV.

Spectres de résonance magnétique nucléaire dans $CDCl_3$.
Valeurs δ en parties par million.

			Groupes esters méthyliques.			
I.......	H-9 : 4,72 (singulet)	J (H-5, H-6) : 5,4	3,62	3,63	3,66	3,72
II.......	Me-9 : 1,77 (singulet)	J (H-5, H-6) : 5,4	3,62	3,62	3,67	3,75

L'ensemble des propriétés spectrale de I et II est donc en accord avec la structure dihydro-5.6 thiazolino-[3.2-*a*] azépine



E = — $COOCH_3$.
I : R = H;   II : R = CH_3.

Des résultats tout à fait similaires avaient été obtenus par Acheson, Foxton et Miller avec des thiazoles et benzothiazoles en solution dans le THF (2).

Un adduit ternaire méthyl-2 thiazoline-acétylène dicarboxylate de méthyle-isocyanate de phényle, dans le rapport 1-1-1 est actuellement en cours d'étude. Dans ce cas également il apparaît que le groupement méthyle est intervenu dans la réaction.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) J. ROGGERO et C. DIVORNE, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 870.
(2) R. M. ACHESON, M. W. FOXTON et G. R. MILLER, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 3200.

(*Collège Scientifique Universitaire,*
33, *rue Louis-Pasteur,*
84 - *Avignon, Vaucluse*
et *Laboratoire*
associé au C. N. R. S., n° 126,
Structure et Réactivité
en Chimie hétérocyclique.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CATALYSE. — *Exaltation par l'hydrogène des propriétés catalytiques des zéolithes X et Y.* Note (*) de Mme **Réjane Beaumont** et Mlle **Denise Barthomeuf**, transmise par M. Marcel Prettre.

Les zéolithes X et Y à teneurs variables en cations Na^+ et Ca^{++} possèdent, pour certains degrés d'échange, des propriétés catalytiques qui diffèrent selon que la réaction est réalisée en présence d'hydrogène ou d'hélium. L'augmentation, en atmosphère d'hydrogène, du craquage de l'isooctane est interprétée comme caractéristique de l'existence de sites hydrogénants. Pour les solides NaY, ces sites se manifestent lorsque le taux d'échange des ions sodium est compris entre 35 et 45 %.

Les variations de l'activité catalytique des zéolithes avec le taux d'échange et la nature de leurs cations ont déjà été très étudiées [(1) à (5)].

Dans le cadre d'un travail sur les relations entre les propriétés acides et catalytiques de ces solides, nous avons porté notre attention sur des zéolithes de type NaX, NaY et CaY plus ou moins décationisées. Les zéolithes NaX n'ont pas été étudiées au-delà d'un taux d'échange de 50 %, limite qui ne peut être dépassée sans destruction de la structure cristalline. Les propriétés acides sont décrites par ailleurs (6). L'activité en catalyse a été étudiée vis-à-vis de la réaction de craquage de l'isooctane. Nous ne développerons pas ici toutes les conclusions obtenues quant à l'attribution des propriétés catalytiques à certains types de sites. Nous limiterons cet exposé à la description d'un phénomène lié à certaines propriétés hydrogénantes des zéolithes.

Avant la mesure de l'activité catalytique les solides ont été stabilisés par un traitement de 15 h à 380° puis 15 h à 550° sous courant d'air sec. La détermination de l'activité s'effectue à 465° dans un microréacteur avec analyse des produits de la réaction par chromatographie. La pression partielle d'isooctane est fixée à 100 torr. Le gaz porteur est l'hélium ou l'hydrogène. L'isooctane se décompose en méthane, propène ou propane, isobutène, isobutane, *cis* et *trans*-butène-2. Les proportions respectives des différents hydrocarbures formés dépendent de la teneur et de la nature des cations. Il a été montré par des essais préliminaires que le produit primaire de la réaction est l'isobutène qui, dans une étape ultérieure, donne facilement le propène et le méthane et avec certains catalyseurs l'isobutane et les *cis* et *trans*-butène-2.

La vitesse initiale de formation des produits de la réaction ne peut être déterminée que pour les produits primaires. Dans le cas de l'isobutène

elle varie en fonction du degré d'échange des ions sodium de la zéolithe Y par des protons (*fig.* 1, courbe *a*, gaz porteur hydrogène) comme le pourcentage d'isobutène formé pour un débit d'hydrogène de 1,8 l/h (*fig.* 2, courbe *a*). Une échelle logarithmique a été adoptée en ordonnée pour faire mieux apparaître l'accident de la courbe entre les abscisses 30

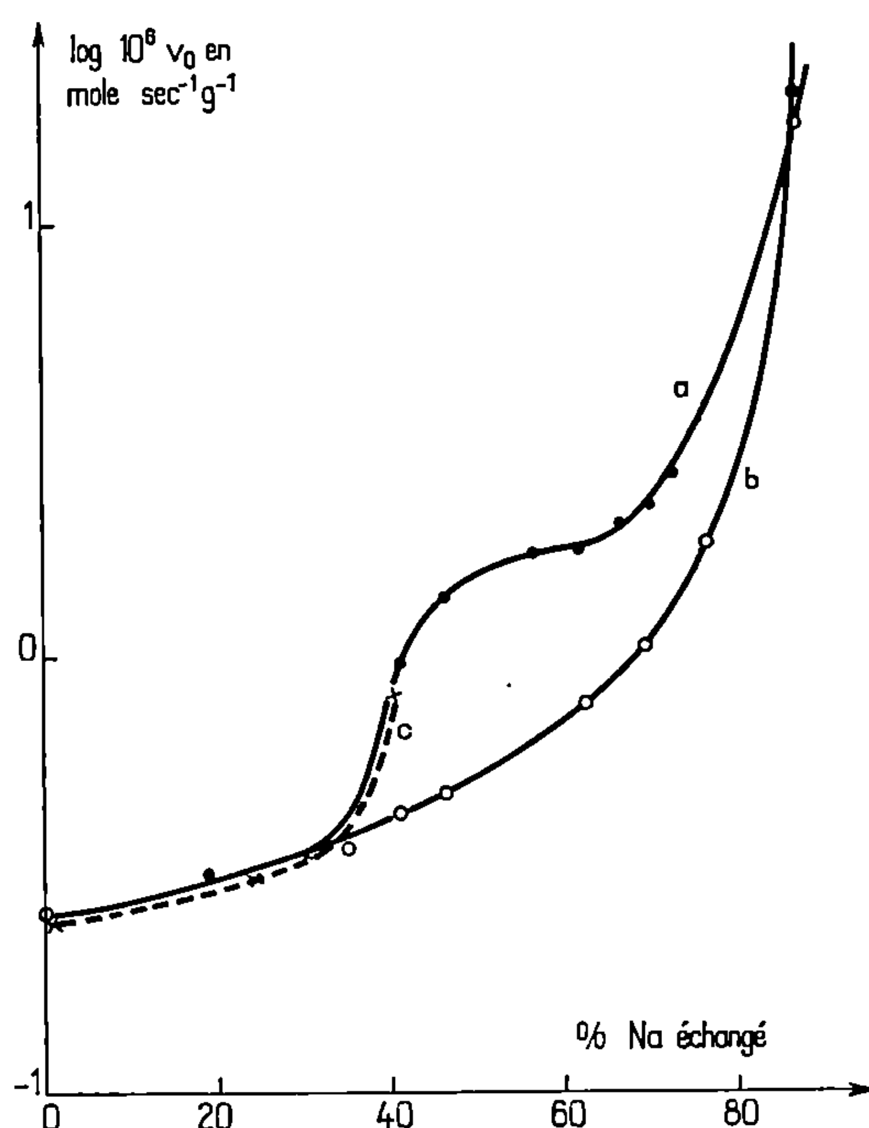


Fig. 1.

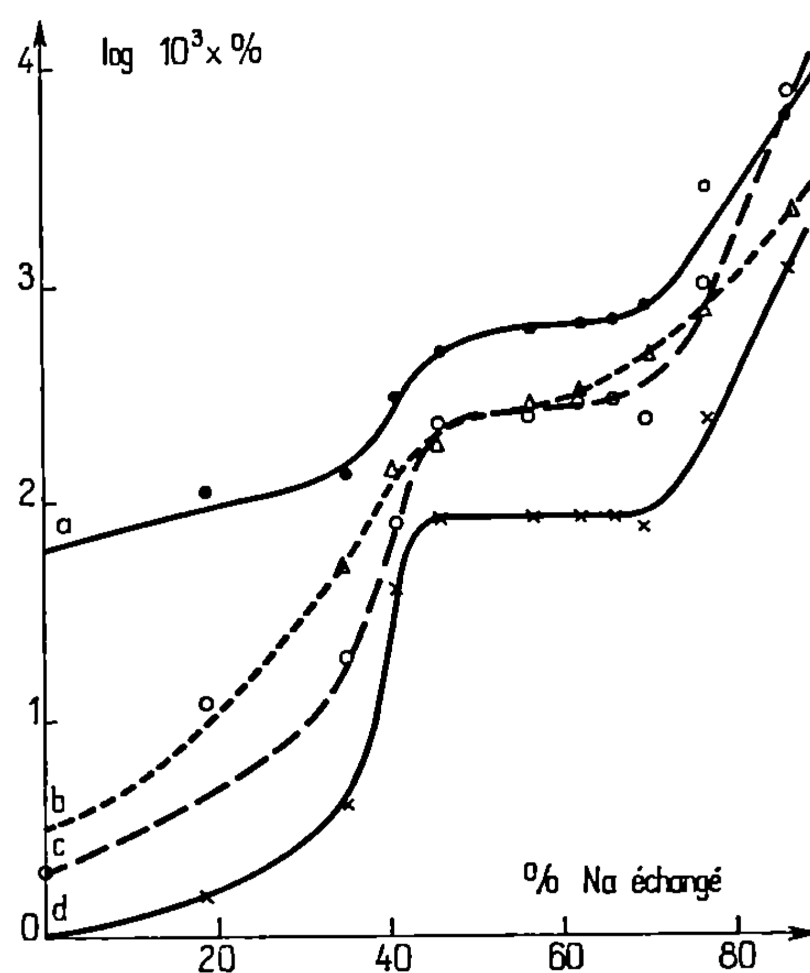


Fig. 2.

Fig. 1. — Variation du logarithme de la vitesse initiale de formation d'isobutène en fonction du taux d'échange.

(*a*) zéolithe NaY (H_2); (*b*) zéolithe NaY (He); (*c*) zéolithe NaX(H_2).

Fig. 2. — Variation des logarithmes des taux de formation des produits de la réaction en fonction du taux d'échange (zéolithe NaY).

(*a*) isobutène; (*b*) propène; (*c*) isobutane; (*d*) *trans*-butène-2.

et 75. La même allure de variation se retrouve pour tous les produits de réaction (*fig.* 2, courbes *b* à *d*).

Lorsque plus de 85 % des ions sodium ont été échangés l'isobutane devient le produit essentiel de la réaction. L'activité totale des zéolithes augmente considérablement mais une proportion croissante de l'isobutène formé se transforme en isobutane. Dans ce domaine de composition chimique les zéolithes diffèrent très nettement des silices-alumines amorphes acides qui produisent beaucoup moins d'isobutane [(7), (8)].

Ces résultats, obtenus lorsque l'hydrogène est le gaz porteur, pouvaient être associés à la nature du gaz. Afin de préciser ce point les mêmes déter-

minations ont été effectuées en remplaçant l'hydrogène par l'hélium. La figure 1 (courbe *b*) donne les résultats concernant la vitesse de formation de l'isobutène. La même allure de courbe est obtenue en présence d'hélium quel que soit le produit de réaction considéré et pour chaque hydrocarbure les intersections des deux courbes obtenues respectivement avec l'hydrogène ou l'hélium se situent sensiblement vers la même abscisse.

Deux conclusions peuvent être tirées de ces résultats. Tout d'abord pour un échange supérieur à 85 % la formation d'isobutane n'est pas liée à la nature du gaz porteur puisqu'elle est identique dans les deux cas. De même et bien que l'activité soit faible, l'hydrogène ou l'hélium donnent les mêmes valeurs quand moins de 30 % des ions sodium ont été échangés. Par contre et c'est un point très important, l'activité catalytique augmente brusquement en présence d'hydrogène lorsque le taux d'échange croît de 35 à 45 % alors qu'avec l'hélium la croissance est régulière. Pour les produits principaux de la réaction les rapports des quantités formées selon qu'est utilisé l'hydrogène ou l'hélium varient de 2 pour l'isobutène et 3 pour le propène à 9 pour l'isobutane. C'est donc la production d'isobutane qui est la plus fortement augmentée. Il a été vérifié que cet effet de l'hydrogène n'est pas dû à une variation, avec la nature du gaz, de l'état d'hydratation de la surface puisque l'hydrogène ou l'hélium ne contiennent que des traces de vapeur d'eau. Le même phénomène a été retrouvé dans l'étude des zéolithes NaX partiellement décationisées. C'est à partir du même pour-cent d'échange qu'apparaît en atmosphère d'hydrogène la forte augmentation d'activité vis-à-vis des différents produits de réaction (*fig.* 1, courbe *c*).

Il est à remarquer que l'étude des propriétés acides [6] a montré que pour les deux types de zéolithes X et Y il faut échanger au moins 30 % des ions sodium par les protons pour que soit détectée une acidité forte (supérieure à celle d'une solution sulfurique à 90 %).

Il semble donc qu'à la fois les sites acides très forts et les sites très actifs en présence d'hydrogène soient libérés à partir de ce taux d'échange. Il ne peut cependant être conclu que la seule acidité provoque l'augmentation brusque d'activité car alors elle devrait se manifester quel que soit le gaz porteur, comme cela apparaît dans le domaine des taux d'échange élevés où le nombre des sites très fortement acides est important. L'effet sélectif de l'hydrogène conduit plutôt à penser que les sites créés peuvent également posséder des propriétés hydrogénantes conduisant à un « nettoyage » de la surface par hydrogénation des oléfines adsorbées comme c'est le cas pour les catalyseurs bifonctionnels. La surface plus accessible serait alors plus active. Ces sites hydrogénants évolueraient quand l'échange des cations se poursuit. A l'appui d'une telle hypothèse il a été constaté qu'après le test de craquage de l'isooctane les catalyseurs ayant échangé 30 à 75 % de leurs ions sodium sont colorés en gris noir en atmosphère d'hélium, couleur caractéristique d'un dépôt de résidus hydrocarbonés, alors qu'ils

ont des teintes beaucoup plus claires lorsque le gaz porteur est l'hydrogène. Aux forts taux d'échange, quand les courbes *a* et *b* de la figure 1 se rejoignent, tous les catalyseurs sont noirs après le craquage quelle que soit la nature du gaz diluant.

Pour certaines teneurs en ions calcium les zéolithes CaY conduisent également en présence d'hydrogène à des quantités d'isobutane très supérieures à celles obtenues avec l'hélium.

En conclusions, l'échange progressif des cations métalliques des zéolithes X et Y révèle l'existence de sites hydrogénants. Dans le cas où le cation est l'ion sodium, c'est à partir d'un échange de 30 % des ions que les sites hydrogénants apparaissent. Leur nombre croît jusqu'à un échange de 45 % environ. Ils interviennent de moins en moins dans la catalyse quand le taux d'échange s'accroît. Ces valeurs numériques sont liées à la nature des sites (sites I, II ou III) qui sont progressivement libérés au cours de l'échange. Une forme particulière de ces sites possède des propriétés hydrogénantes.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) J. A. Rabo, P. E. Pickert, D. Stamires et J. E. Bogle, *Actes 2e Cong. int. Catalyse*, Paris, 1960, p. 2055.
(2) G. M. Schwab et B. Sieb, *Z. Naturforsch.*, 18 *a*, 1963, p. 164.
(3) E. G. Boreskova, K. V. Topchieva et L. I. Pigusova, *Kin. i Kat.*, 5, 1964, p. 903. K. V. Topchieva, B. V. Romanovsky, L. I. Pigusova, Ho Si Thoang et Y. W. Bizreh, *4th Int. Cong. Catalysis*, Moscow, 1968, paper 57.
(4) S. E. Tung et E. Mc Ininch, *J. Cat.*, 10, 1968, p. 166 et 175.
(5) Ya. I. Isakov, A. L. Klyachko-Gurvich, A. T. Khudiev, Kh. M. Minachev et A. M. Rubinstein, *4th Int. Cong. Catalysis*, Moscow, 1968, paper 56.
(6) R. Beaumont, *Thèse Doctorat Spécialité*, Lyon, 1969.
(7) L. de Mourgues, M. Fichet et G. Chassaing, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1918.
(8) G. Perriolat, Communication personnelle.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse, C. N. R. S.,
39, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône
et Laboratoire de Chimie industrielle,
Faculté des Sciences,
69-Lyon, Rhône.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Variation de la dureté magnétique d'un acier eutectoïde pendant les revenus post-bainitique et post-martensitique.* Note (*) de MM. **Roland Le Houillier**, **Ghislain Bégin** et **Arthur Dubé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Néel a prévu [1] quantitativement que l'apparition d'une phase mineure d'aimantation Is_2 à l'intérieur d'une matrice ferromagnétique d'aimantation $Is_1 \neq Is_2$ contribuerait au durcissement magnétique du système, *via* un effet d'origine magnétostatique. De plus, ce durcissement magnétique serait proportionnel à la fraction de volume de la phase mineure indépendamment de sa morphologie. English [2] a récemment confirmé partiellement cette théorie dans un acier perlitique. Il a en effet observé une augmentation substantielle du champ coercitif de cet acier au passage du point de Curie de la cémentite, phénomène équivalent à l'apparition d'une phase paramagnétique dans une matrice ferromagnétique. Cependant, ce dernier auteur a constaté conformément aux observations antérieures [[3], [4]], qu'une coalescence de la cémentite lors d'un revenu au-delà de 500°C faisait disparaître tout durcissement magnétique lors des passages subséquents du point de Curie de ce carbure. On doit donc conclure à partir de ces résultats expérimentaux que la distribution géométrique et la forme peuvent aussi influencer l'effet magnétostatique de Néel. A cet effet, Chikazumi [5] a montré que la mobilité des parois de domaine augmente avec la distance moyenne entre les points d'ancrage (inclusions, particules paramagnétiques, concentrations de lacunes, dislocations, etc.). Toutefois, ces études théoriques ne précisent pas la relation entre force coercitive et forme des précipités quoiqu'il semble à partir des résultats d'English [2] que la force coercitive diminue alors que les plaquettes de la perlite changent en sphérules lors d'un revenu. Cet artifice fournit alors une explication semi-quantitative des différents résultats expérimentaux obtenus pendant le recuit des aciers perlitiques. Notre étude a eu pour but de vérifier comment ces différentes prévisions pourraient servir à élucider les phénomènes observés durant les revenus post-bainitique et post-martensitique.

La figure 1 présente les variations avec la température T de l'induction magnétique à saturation B_s et du champ coercitif H_c d'un échantillon d'acier eutectoïde préalablement austénitisé puis transformé en bainite supérieure à 400°C pendant 60 s. On remarque tout d'abord que l'allure de la courbe d'induction à saturation B_s est bien caractéristique d'un mélange de deux phases hétérogènes de températures de Curie différentes (ferrite et cémentite). Par ailleurs, on remarque au chauffage et ceci conformément aux prévisions de Néel une augmentation du champ coercitif H_c (plus forte que celle observée par English [[1], [2]] dans la perlite) qui

coïncide avec la température de Curie de la cémentite, alors qu'au refroidissement, cette variation ne peut être décelée.

La figure 2 montre les variations des mêmes paramètres dans le cas du même acier initialement martensitique. La variation de B_s en fonction de la température de revenu met en évidence la transformation de l'austénite résiduelle vers 280°C déjà signalée par Autia et coll. (7). Au refroidissement, on retrouve une courbe identique à celle déjà présentée à la figure 1. Les variations du champ coercitif en fonction de la température de revenu sont complexes mais intéressantes. On note d'abord une diminution rapide de H_c de l'ambiante jusqu'à 200°C suivie d'un palier jusqu'à 250°C, puis une deuxième diminution jusqu'à environ 300°C, et finalement une remontée importante entre 300 et 360°C avant la décroissance monotone classique. Au refroidissement, nous obtenons une courbe sans singularité semblable à celle de la figure 1.

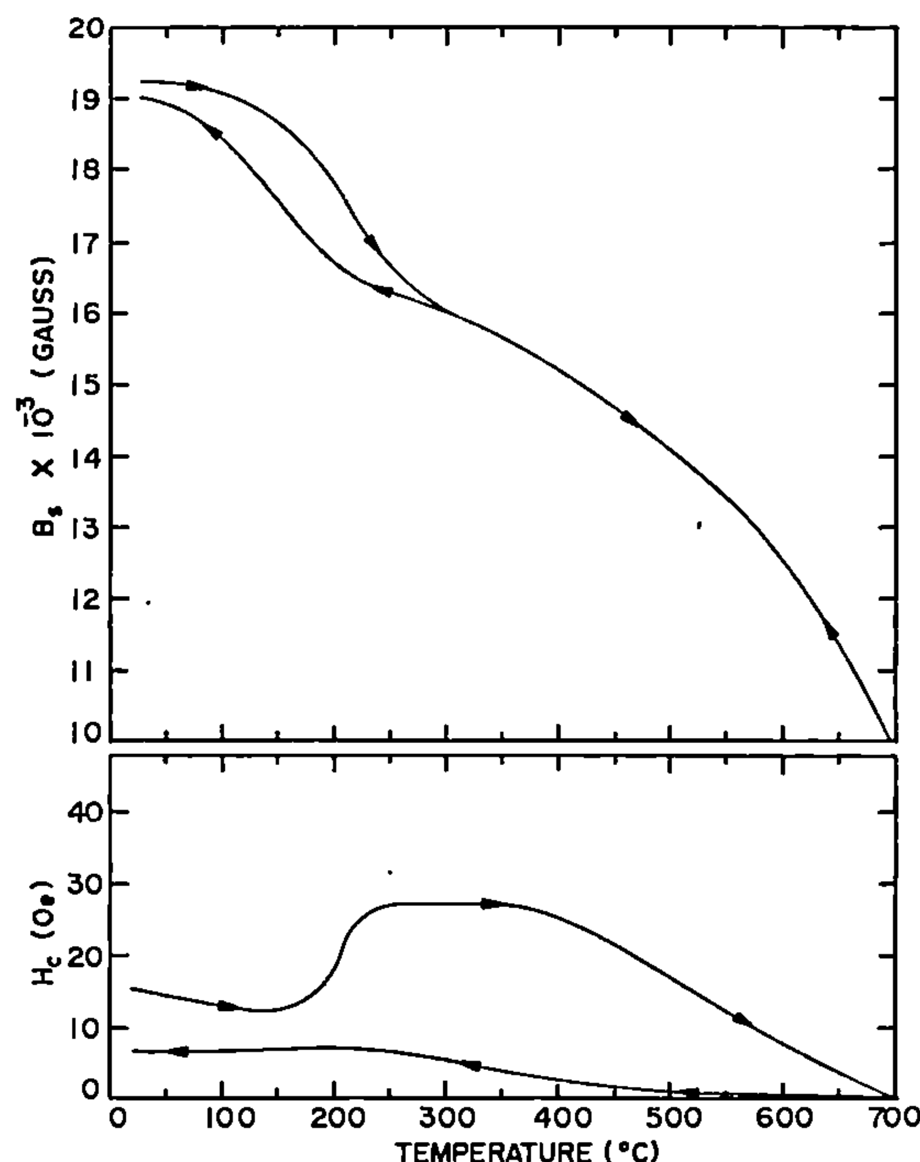


Fig. 1. — Variations de l'induction et du champ coercitif en fonction de la température d'un acier eutectoïde après une transformation bainitique de 60 s à 400°C. Le taux de chauffage et de refroidissement était de 2,7°C/mn.

L'augmentation du champ coercitif au point de Curie de la cémentite lors du chauffage de la bainite supérieure peut être attribuée aux points d'ancrage supplémentaires que constituent alors les plaquettes de cémentite, dans cette structure. Le fait qu'une telle variation soit difficile à déceler lors du refroidissement, bien que les constituants soient encore les mêmes (nature et fraction volumique), peut être interprété en termes de

l'augmentation de la distance moyenne entre les précipités et probablement aussi de leur sphéroïdisation lors d'un revenu à 700°C.

D'autre part, les variations du champ coercitif associées au revenu d'un échantillon initialement martensitique peuvent aussi être interprétées à l'aide des mêmes arguments. La diminution initiale de H_c peut être attribuée partiellement à la perte de tétragonalité de la structure.

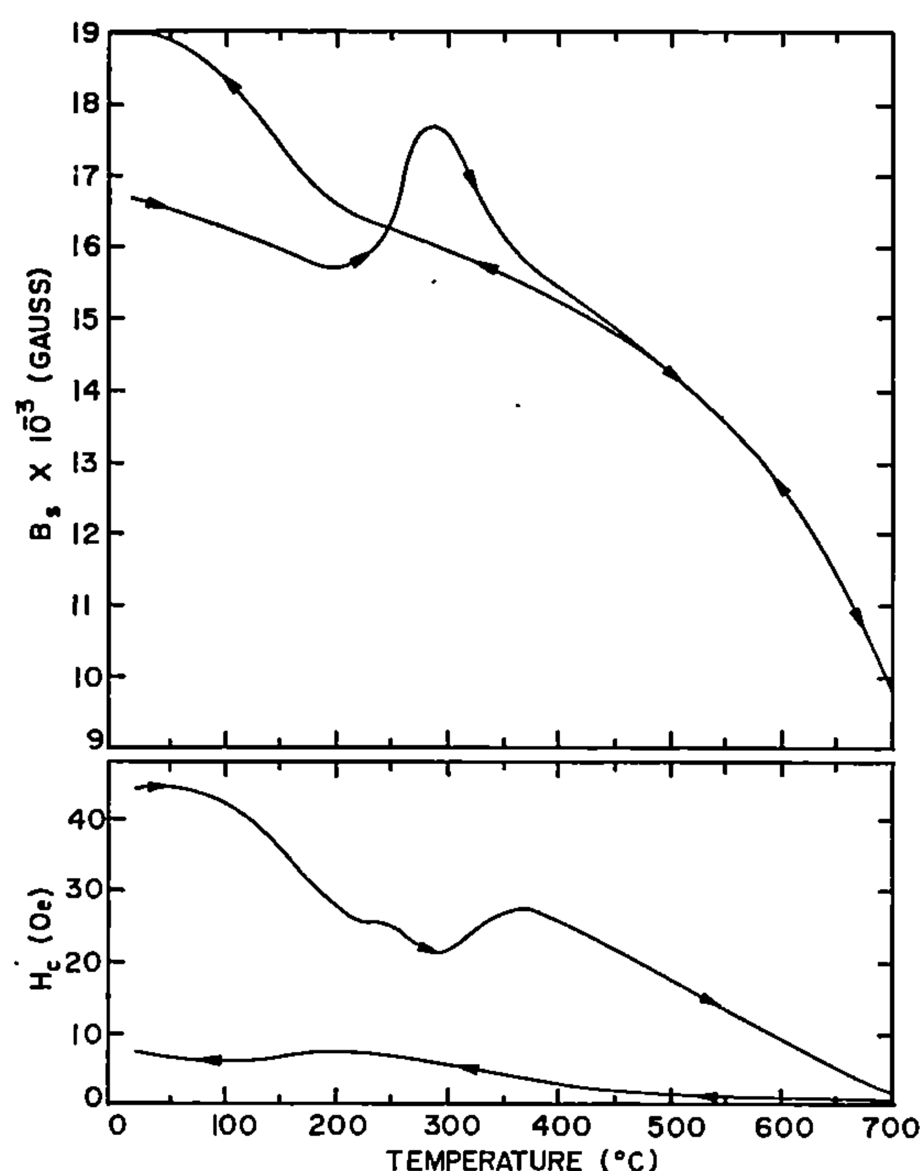


Fig. 2. — Variations de l'induction et du champ coercitif en fonction de la température d'un acier eutectoïde initialement martensitique. Le taux de chauffage et de refroidissement était de 2,7°C/mn.

Le palier entre 200 et 250°C provient probablement de la précipitation et du carbure associée à la transformation de l'austénite résiduelle et l'augmentation du champ coercitif entre 300 et 360°C correspond à notre avis à la décomposition du carbure (ferromagnétique) en cémentite (paramagnétique). Cette dernière étape est donc analogue au passage du point de Curie de la cémentite lors du chauffage de la bainite. Les arguments présentés dans le cas de la bainite nous paraissent également valides pour expliquer l'allure de la variation de H_c lors du refroidissement après le revenu de la martensite à 700°C.

Conclusion. — Les variations des propriétés magnétiques lors des revenus des structures martensitiques ou bainitiques confirment un effet morphologique important sur le durcissement magnétique d'origine magnétostatique de Néel. Les résultats expérimentaux semblent appuyer une relation inversement proportionnelle entre le durcissement d'origine

magnétostatique et la distance moyenne entre les points d'ancrage et l'influence de la forme des précipités. Cependant, un accord quantitatif exact ne peut être obtenu à l'aide d'un modèle théorique aussi grossier, et il serait nécessaire de le raffiner davantage pour pouvoir l'appliquer quantitativement à des morphologies aussi complexes que celles de la bainite et de la martensite.

Le Conseil national des Recherches du Canada a fourni les fonds nécessaires à la poursuite de ces recherches.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) L. Néel, *Ann. Grenoble Univ.*, 22, 1946, p. 299.
(2) A. T. English, *Acta Metallurgica*, 15, 1967, p. 1573.
(3) C. R. Honeycut et Q. Steigerwald, *Trans. A. S. M.*, 59, 1966, p. 113.
(4) B. S. Lement, B. L. Averbach et M. Cohen, *Trans. A. S. M.*, 47, 1955, p. 291.
(5) S. Chikazumi, *Physics of Magnetism*, John Wiley and Sons, Inc., New York, p. 285.
(6) R. Le Houillier, *Thèse de doctorat*, Université Laval, 1969.
(7) D. P. Autia, S. G. Flelcher et M. Cohen, *Trans. A. S. M.*, 22, 1944, p. 290.

(R. Le H. et G. B. :
Institut de Recherche de l'Hydro-Québec, Montréal, Canada;
A. D. : *Université Laval, Québec, Canada*.)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Modes de déformation en fluage d'un alliage super-réfractaire austénitique à base de nickel.* Note (*) de M. **Yves Honnorat**, présentée par M. Paul Bastien.

Les modes de déformation en fluage d'un alliage super-réfractaire à base de nickel sont analysés en fonction de la température d'essai. Vers 800°C le maclage mécanique et le cisaillement des grains sont des mécanismes importants. Vers 950°C, la coalescence des précipités et la restauration plus rapide conduisent à une sous-structure très différente où les sous-joints sont ancrés par les précipités γ'.

L'alliage qui fait l'objet de notre étude peut être considéré comme représentatif de la famille des alliages super-réfractaires corroyables à base de nickel actuellement utilisés pour la réalisation des pièces tournantes des turbines de réacteurs. Nous observons les modifications de structure provoquées par la déformation en fluage sous charge constante dans le domaine des températures de 800 à 950°C sur des produits élaborés sous vide et forgés dont la composition nominale est la suivante :

C.........	0,11 %	Co........	18,4 %	Al.......	3,0 %
Si........	0,14 »	Cr........	18,7 »	B........	0,006 »
Mn.......	0,05 »	Mo.......	4,0 »	Zr.......	0,05 »
Fe........	1,2 »	Ti........	3,0 »	Ni.......	Reste

Ainsi que l'ont montré Kaufman et Palty (1), les meilleures propriétés mécaniques de cet alliage sont obtenues après un traitement en trois étapes : mise en solution 4 h à 1 080°C et trempe à l'air, premier revenu à 850°C 24 h, deuxième revenu à 760°C 16 h.

A l'issue de ces traitements, et conformément aux résultats déjà publiés par divers auteurs [(1), (2), (3)] la structure est caractérisée par un grain de taille 2 dans l'échelle AFNOR, durci aux joints par une précipitatoin de carbures MC (riches en titane) et $M_{23}C_6$ (riches en chrome) et dans la masse par une répartition homogène de précipités γ' cohérents et ordonnés dont la composition répond approximativement à la formule Ni_3 (Ti, Al). Leurs tailles sont distribuées selon une loi log-normale dont la moyenne arithmétique est approximativement de 1 000 Å.

L'examen en microscopie optique puis en microscopie électronique d'éprouvettes essayées en fluage permet de préciser le mode de déformation de l'alliage décrit ci-dessus.

En particulier après fluage jusqu'à rupture à 815°C sous 35 hb, on observe (*fig.* 1 et 2) à faible grossissement de nombreux plans de cisaillement décorés par une précipitation de carbures. L'amplitude des cisaillements variant de 1 à 10 μ et l'espacement des plans de cisaillement

de 1 à 50 μ déterminent une sous-structure à l'intérieur de laquelle la densité de dislocations est très homogène (*fig.* 5). Ainsi qu'en témoigne l'astérisme des taches de diffraction, les précipités sont facilement cisaillés par les dislocations. Dans les sous-grains, outre les boucles de contournement des précipités, la montée des dislocations conduit à la formation de boucles prismatiques et de tétraèdres de défauts d'empilement. Leur présence simultanée, alors que l'énergie apparente de défaut d'empilement déterminée ([4]) à partir de l'étude des nœuds dissociés est de l'ordre de $\gamma \simeq 40$ ergs/cm^2, est compatible pour les dimensions observées avec les déterminations effectuées par Cotterill ([5]) dans les métaux purs.

L'examen approfondi des sous-joints révèle la présence (*fig.* 6, 7 et 8) de mâcles mécaniques, analogues à celles récemment observées par Wilson et Pickering ([6]) dans un acier austénitique à durcissement structural. Vraisemblablement créés lors de la déformation rapide de la structure (fluage primaire) dans les zones de concentration de contrainte, elles sont les amorces de la sous-structure de fluage, épaississent jusqu'à 1 000 Å environ puis se « cicatrisent » : on observe la disparition de la partie mâclée du cristal avec persistance de dislocations d'interface qui glissent dans leur plan, s'organisent en sous-joints plans et sont décorées par précipitation de carbures $M_{23}C_6$.

Par contre, dans les éprouvette ayant flué à 950°C sous 12 hb, la microscopie optique révèle une coalescence importante des phases précipitées

EXPLICATION DES PLANCHES.

Fig. 1. — Micrographie optique (G × 225). Fluage 815°C, 35 bh.

Fig. 2. — Micrographie optique (G × 1 000). Fluage 815°C, 35 hb.

Fig. 3. — Micrographie optique (G × 225). Fluage 950°C, 12 hb.

Fig. 4. — Micrographie optique (G × 1 000). Fluage 950°C, 12 hb.

Fig. 5. — Micrographie électronique par transmission (G × 45 000). Coupe 110, champ clair. Fluage 815°C, 35 hb. En A : tétraèdre de défaut d'empilement; en B : boucle prismatique.

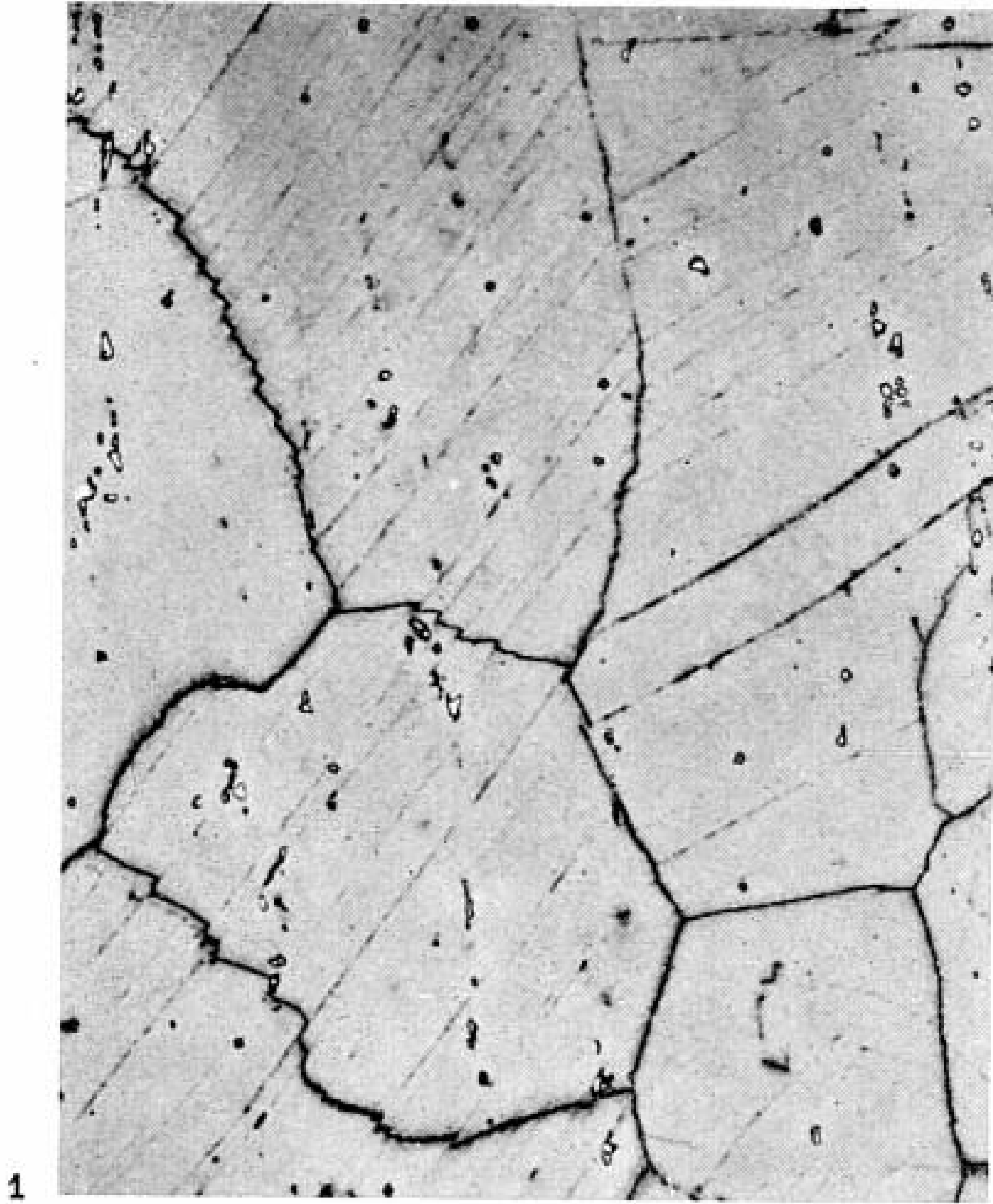
Fig. 6. — Micrographie électronique par transmission (G × 19 000). Coupe 110, champ clair, Fluage 815°C, 35 hb.

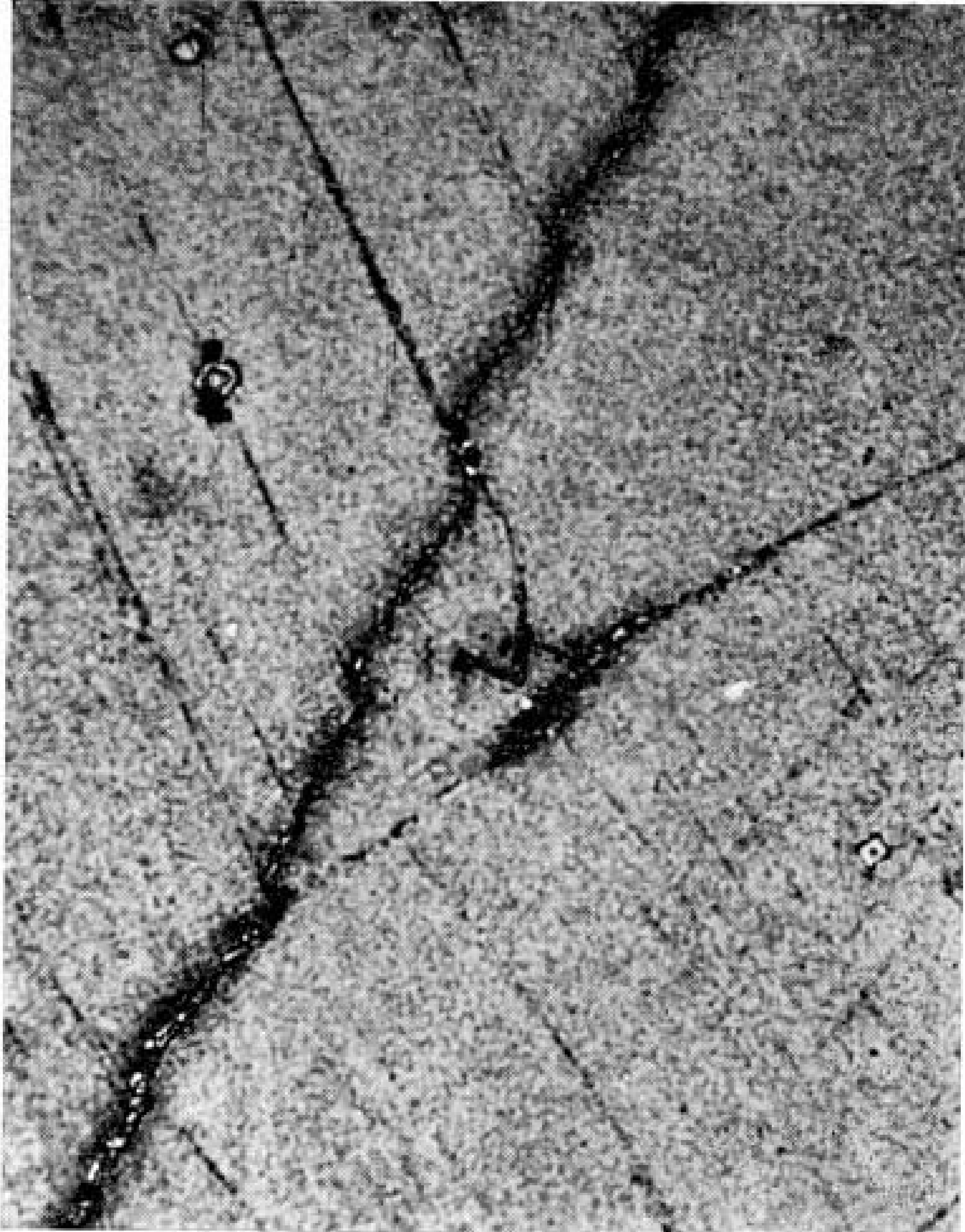
Fig. 7. — Diffraction électronique, même zone que la micrographie 6.

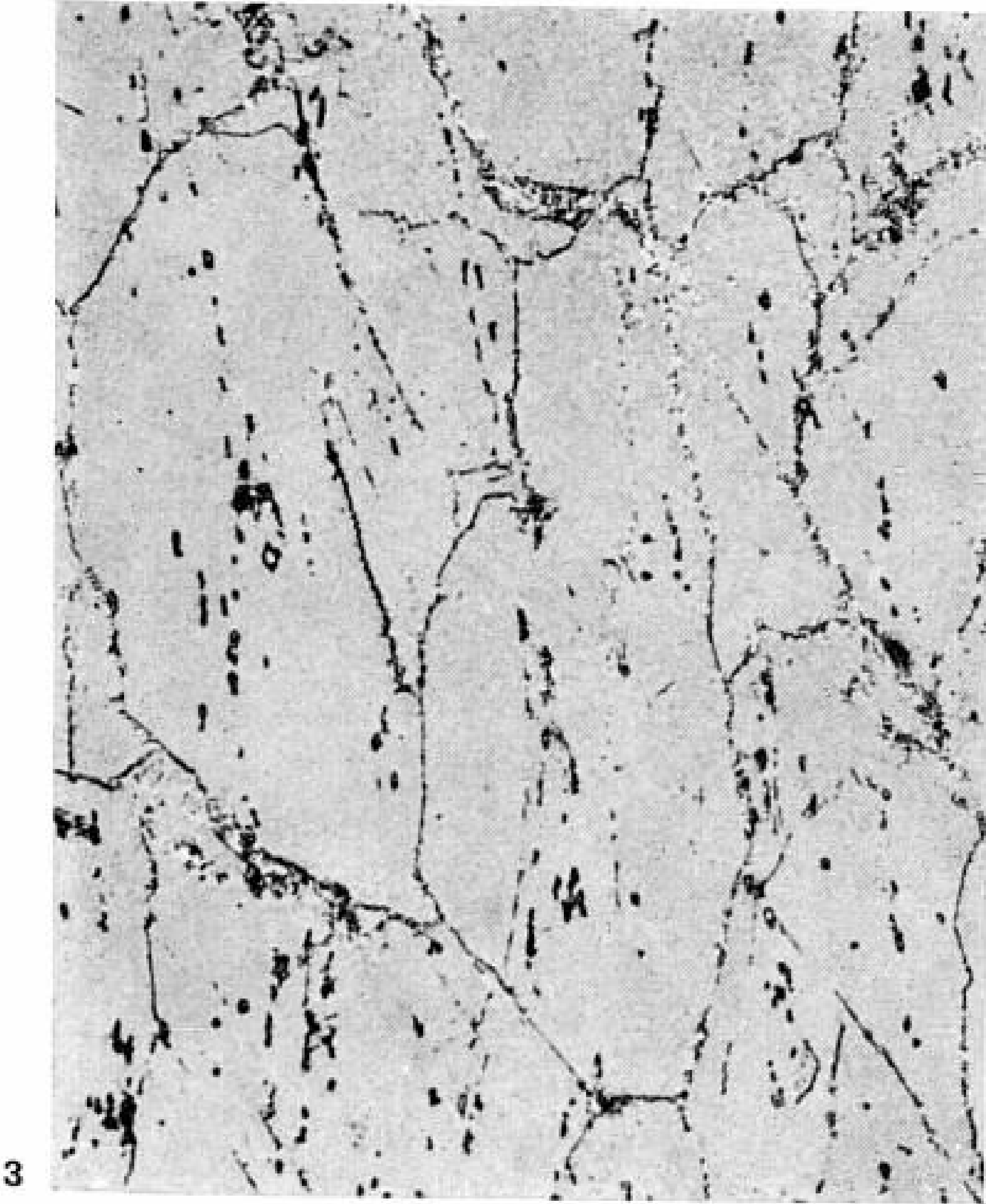
Fig. 8. — Micrographie électronique par transmission (G × 19 000). Coupe 110, champ sombre sur une tache de mâcle. Même zone que la micrographie 6 et la diffraction 7.

Fig. 9. — Micrographie électronique par transmission (G × 8 000). Coupe 110, champ clair. Fluage 950°C, 12 hb. En A : mâcle mécanique.

Fig. 10. — Micrographie électronique par transmission (G × 56 000). Coupe 110, champ sombre ($g = 200$). Fluage 950°C, 12 hb.


1


2


3

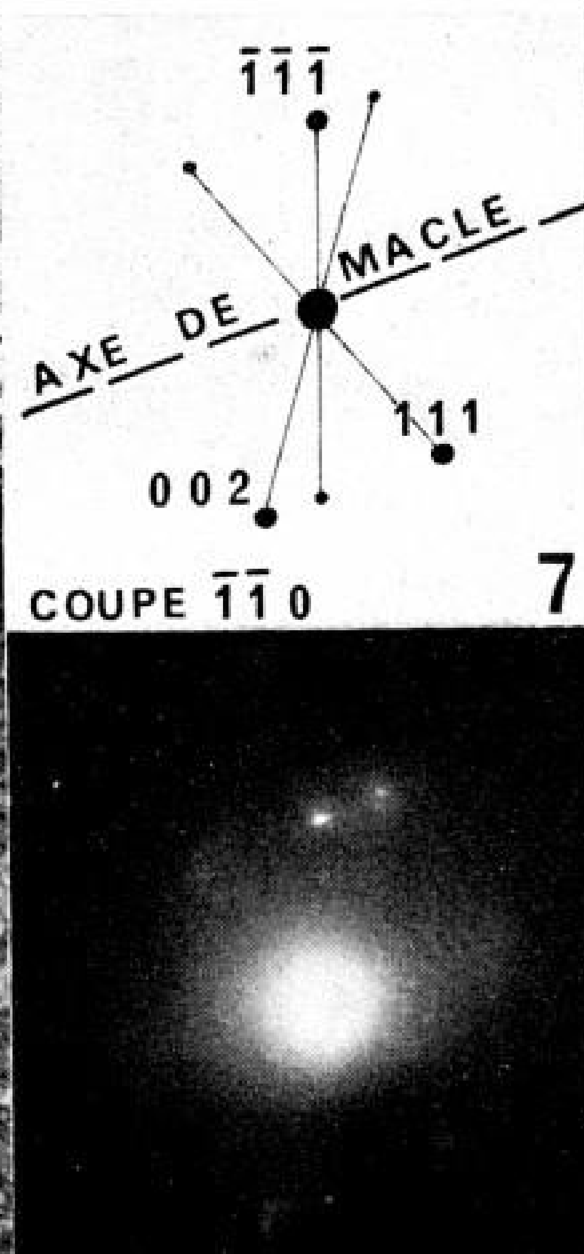

4


G 200
0$\bar{2}$2
A
B
A

5

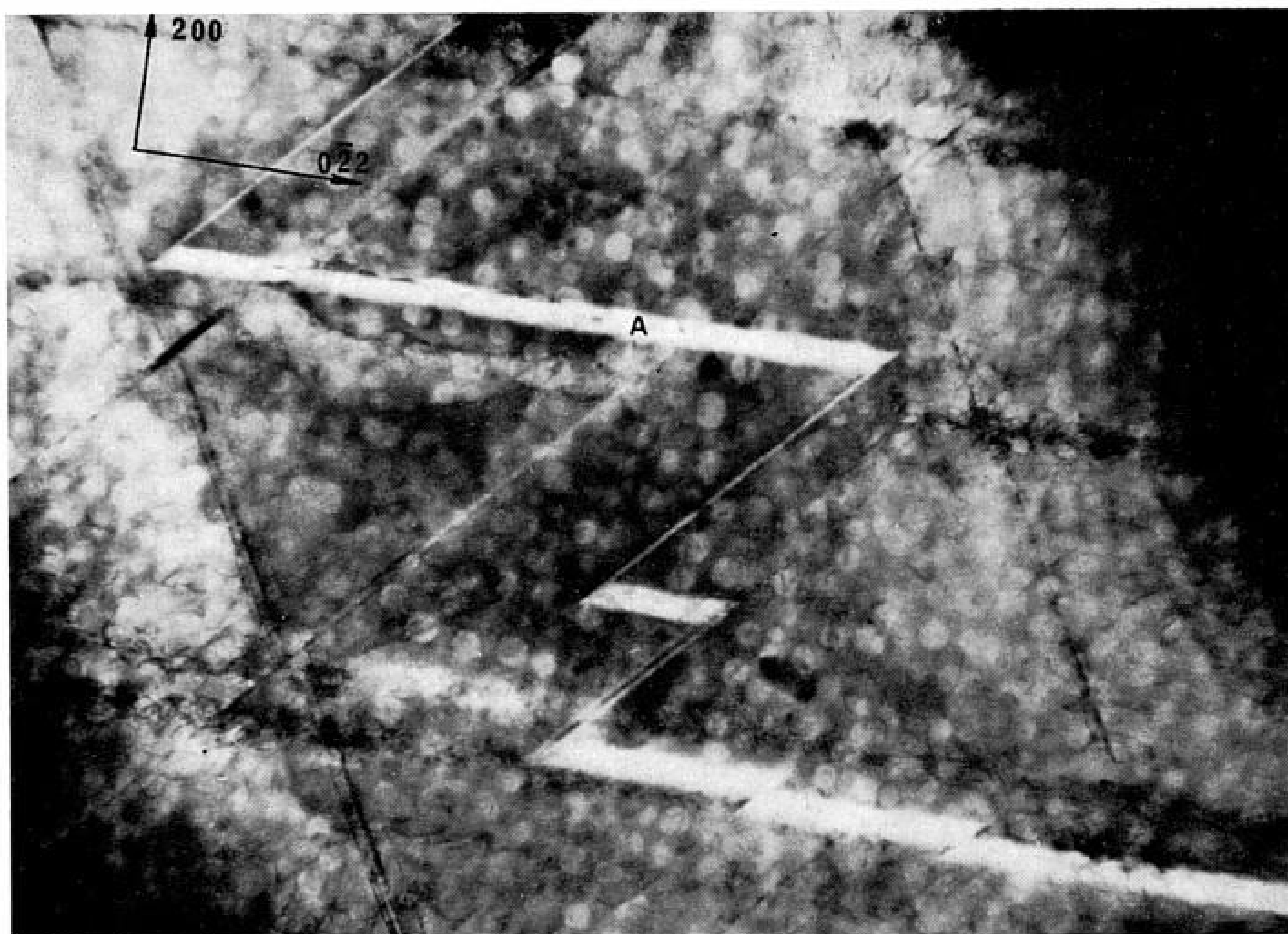


6

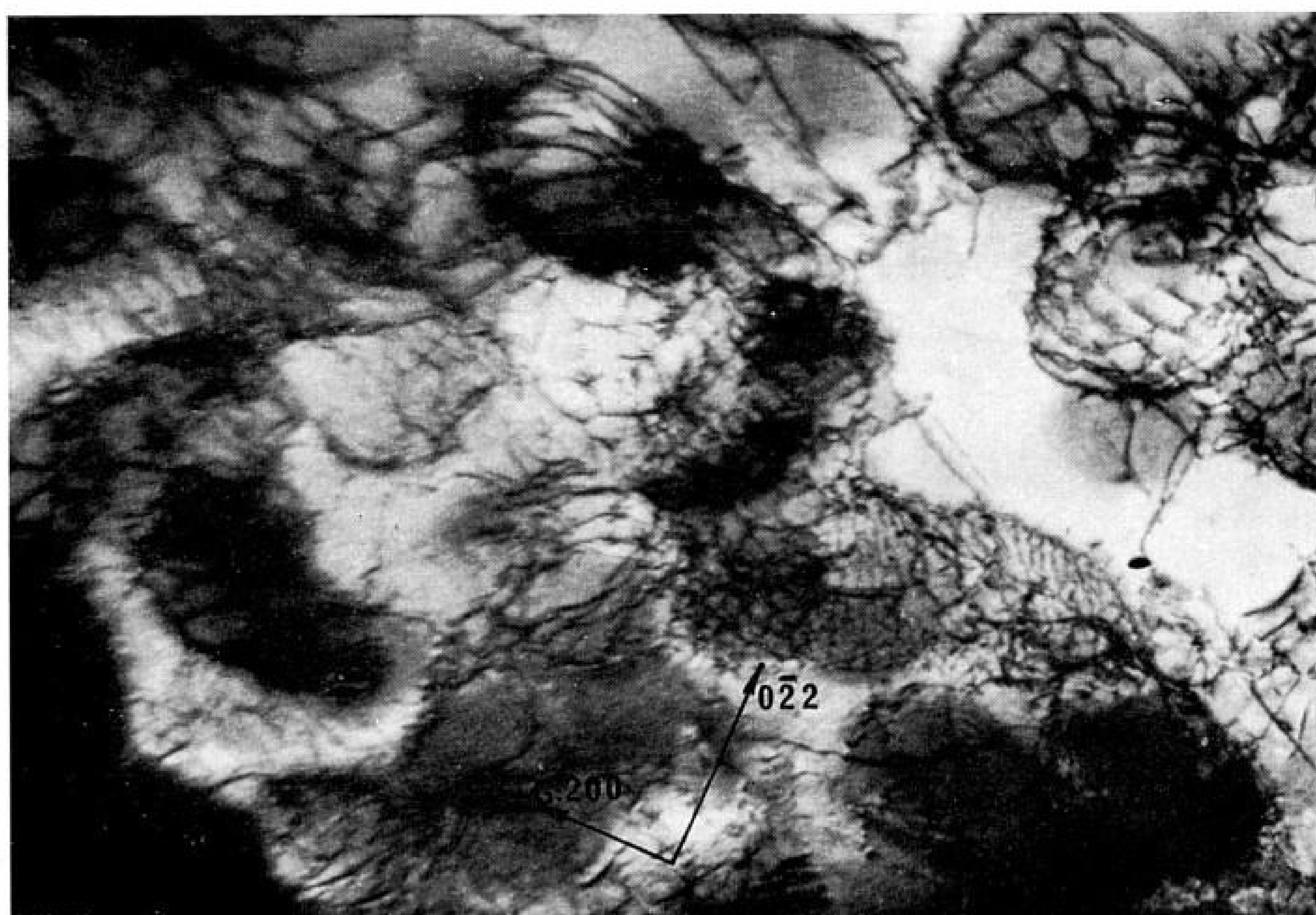

$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
AXE DE MACLE
111
002
COUPE $\bar{1}\bar{1}$0
7



8



9



10

(*fig.* 3 et 4) et des bandes de déformation larges et sinueuses à l'intérieur desquelles les précipités γ' sont remis en solution.

Les mâcles mécaniques dont la durée de vie est alors très brève dépassent rarement une épaisseur de 100 Å (*fig.* 9) et sont observables uniquement dans la zone de striction de l'éprouvette. Les sous-joints (*fig.* 10) fortement ondulés et ancrés par les précipités γ' sont bien décrits par le modèle récemment proposé par Ashby et coll [7].

Alors qu'à 815°C la fraction volumique des précipités γ' est à l'équilibre supérieure à 90 % de celle précipitée au revenu et que le diamètre moyen de ceux-ci atteint 1 250 Å, à 950°C ces valeurs sont de 65 % et 4 000 Å.

Les variations rapides de la structure de l'alliage avec la température d'essai nous ont amené à mesurer à différentes températures les paramètres d'activation du fluage.

Les premiers résultats des expériences confirment que plusieurs types de réactions des dislocations entre elles-mêmes et avec les précipités agissent idépendamment les unes des autres et participent aux déformations de fluage selon des proportions variables avec la température et le temps.

MM. Strudel et Guimier ont effectué une part importante des clichés de microscopie électronique par transmission au Laboratoire des Matériaux de l'École des Mines de Paris.

(*) Séance du 28 Juillet 1969.

(1) M. Kaufman et A. E. Palty, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 218, 1960, p. 107-116.
(2) H. J. Murphy, C. T. Sims et G. R. Heckman, *Trans. Met. Soc. A.I.M.E.*, 239, 1967, p. 1961-1978.
(3) J. Collin, R. Namur et C. Dupont, *Revue de Métallurgie*, octobre 1968, p. 691-703.
(4) R. Siems, P. Delavignette et S. Amelinck, *Z. Physik*, 165, 1961, p. 502-507.
(5) R. M. Cotterill, *Lattice defects in quenched metals*, Academy Press, 1965.
(6) F. G. Wilson et F. B. Pickering, *J. I. S. I.*, 207, n° 4, 1969, p. 490-499.
(7) M. F. Ashby, J. Harper et J. Lewis, *Trans Met. Soc. A.I.M.E.*, 245, 1969, p. 413-420.

(*S. F. A. C.*,
Centre de Recherches des Aciéries d'Imphy,
58-Imphy, Nièvre.)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Déformation à chaud par maclage et défauts d'empilement dans un superalliage à base de nickel.* Note (*) de M. **Alain Guimier** et **Jean-Loup Strudel**, présentée par M. Paul Bastien.

Le mode de déformation en traction rapide entre 600 et 750°C d'un superalliage à base de nickel durci par une précipitation cohérente et ordonnée est étudié en microscopie électronique par transmission. Deux types de défauts plans se développent : à partir de 600°C des défauts d'empilement dans les précipités qui sont cisaillés, et au-dessus de 700°C des micromacles de déformation localisées principalement dans la matrice.

Les mécanismes de déformation aux alentours de 700°C ont été étudiés sur un superalliage à base de nickel, le « Waspaloy » dont la composition est la suivante : 58,6 Ni; 20 Cr; 13 Co; 4 Mo; 2,8 Ti; 1,5 Al; 0,1 C.

Cet alliage est composé d'une matrice cubique à faces centrées durcie par une précipitation de particules γ' de formule générale $Ni_3(Ti, Al)$.

Ces particules sont parfaitement cohérentes avec la matrice et se présentent sous forme de sphères.

Elles possèdent une structure ordonnée de type $L1_2$ qui correspond à une maille cubique à faces centrées dans laquelle les sommets du cube sont occupés par les atomes de titane ou d'aluminium et le milieu des faces par le nickel.

Des carbures de chrome de type $Cr_{23}C_6$ décorent les joints de grains et de macles.

Le traitement thermique de référence comprend trois temps :

1. Mise en solution des précipités et recuit du matériau : 1 h à 1 080°C, suivie d'une trempe à l'eau.

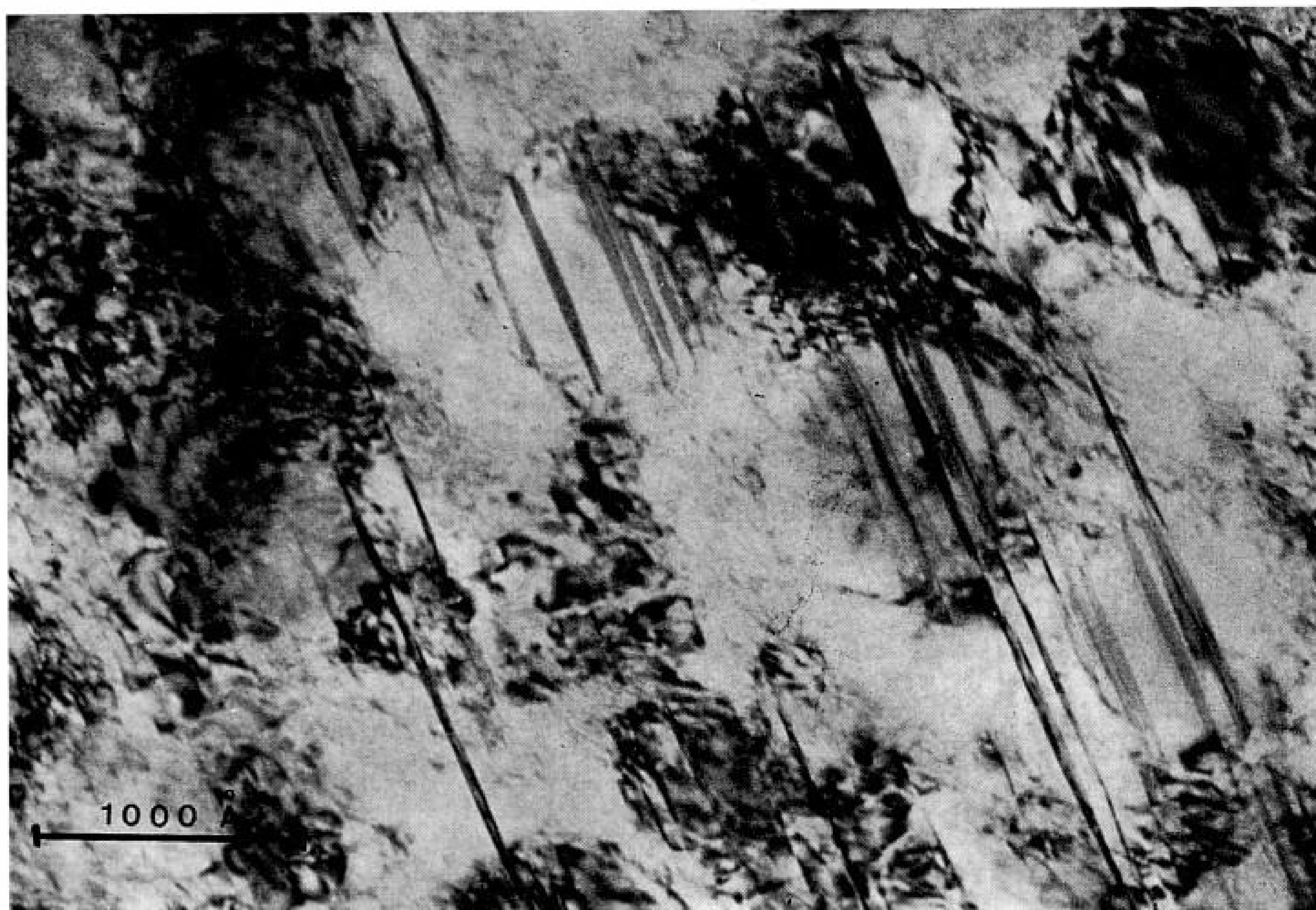
2. Précipitation et stabilisation des carbures; début de précipitation des γ' : 19 h à 850°C suivies d'une trempe à l'air.

3. Stabilisation des γ' : 16 h à 760°C suivies d'une trempe à l'air.

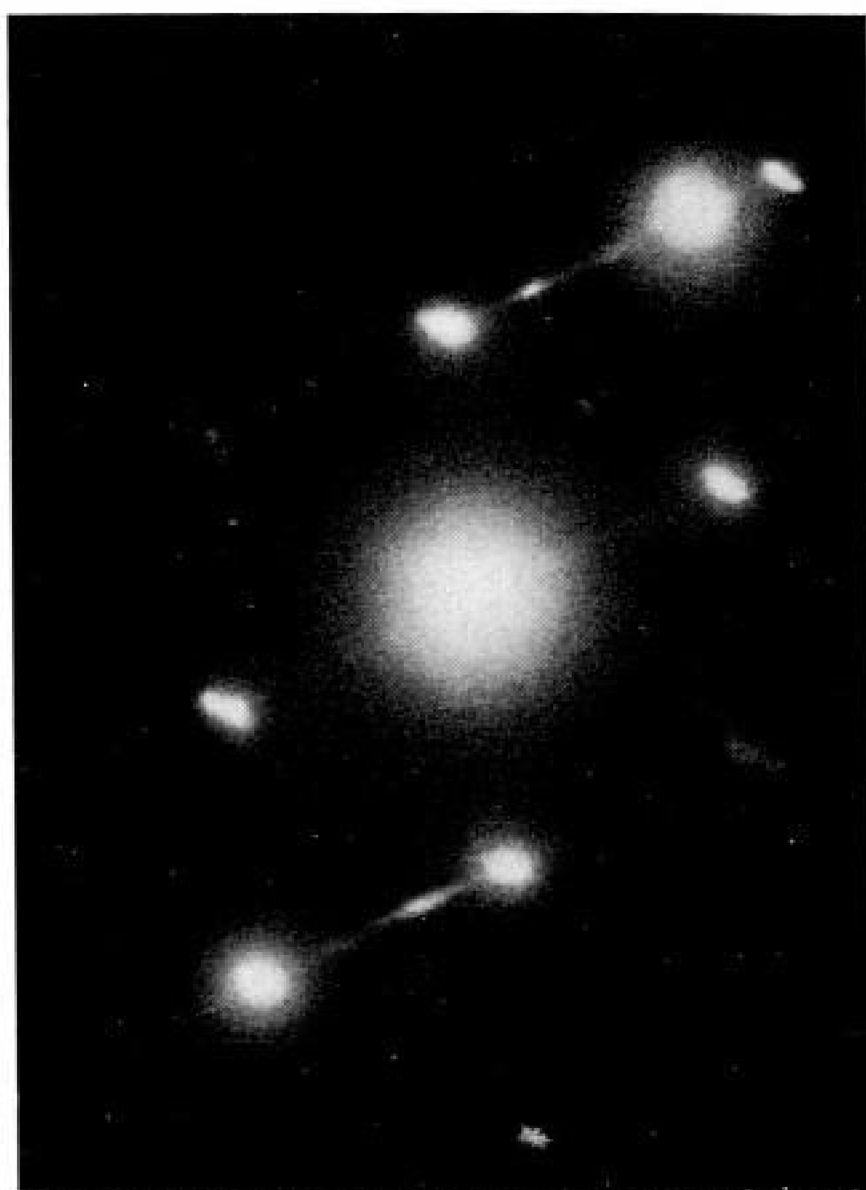
Explication des Planches.

Fig. 1. — Micrographie électronique montrant un aspect caractéristique de l'alliage après 10 % de déformation à 700°C : défauts d'empilement dans les précipités, micromacles dans la matrice.

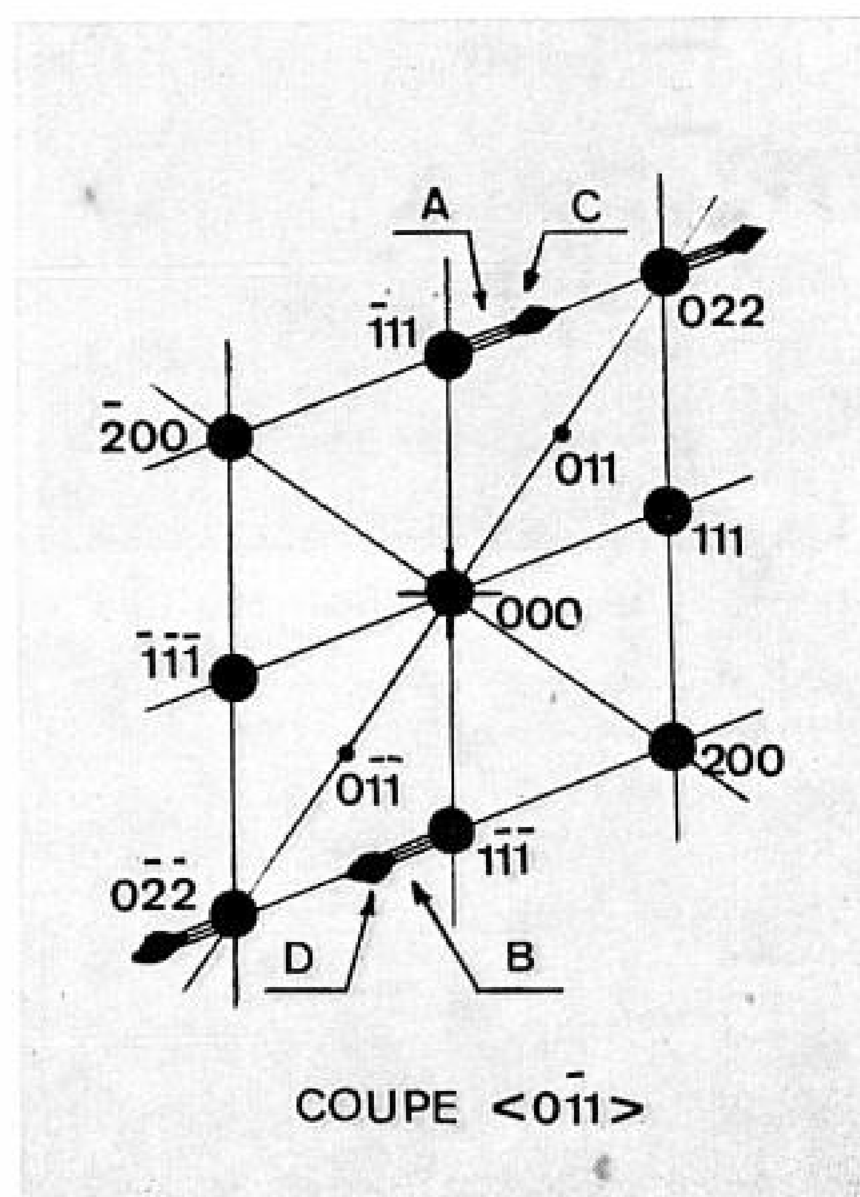
Fig. 2. — (*a*) et (*b*) diagramme et schéma de diffraction montrant taches de macle et traînées de diffusion.


1000 Å

1



2 *a*


A
C
$\bar{1}11$
022
$\bar{2}00$
011
111
000
$\bar{1}\bar{1}\bar{1}$
200
$0\bar{1}\bar{1}$
$1\bar{1}\bar{1}$
$0\bar{2}\bar{2}$
D
B
COUPE <$0\bar{1}1$>

2 *b*

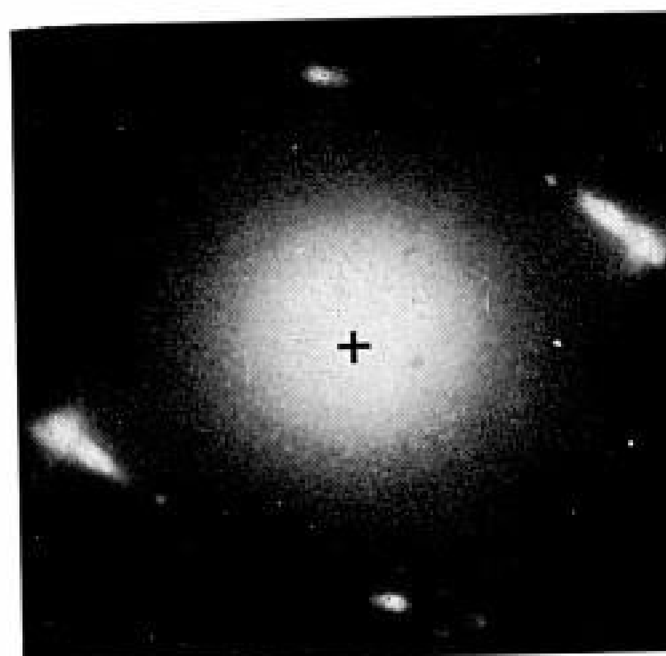
1000 Å



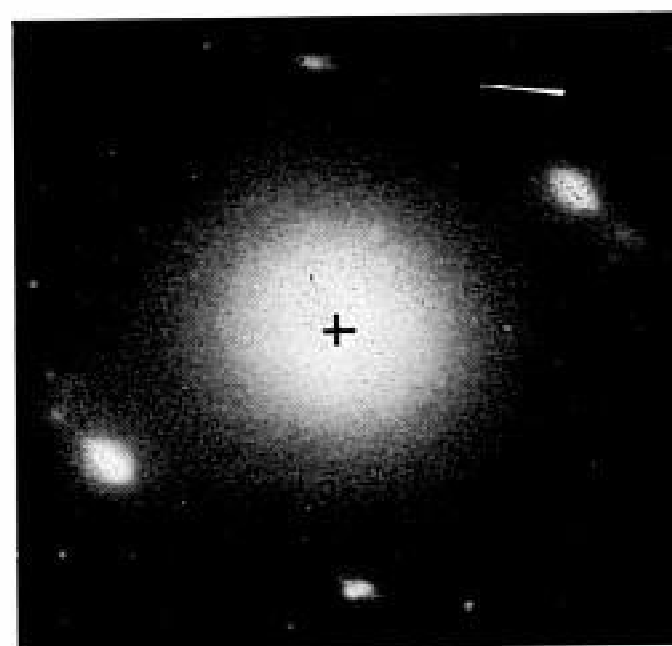
3 *a*



4 *a*



3 *b*



4 *b*

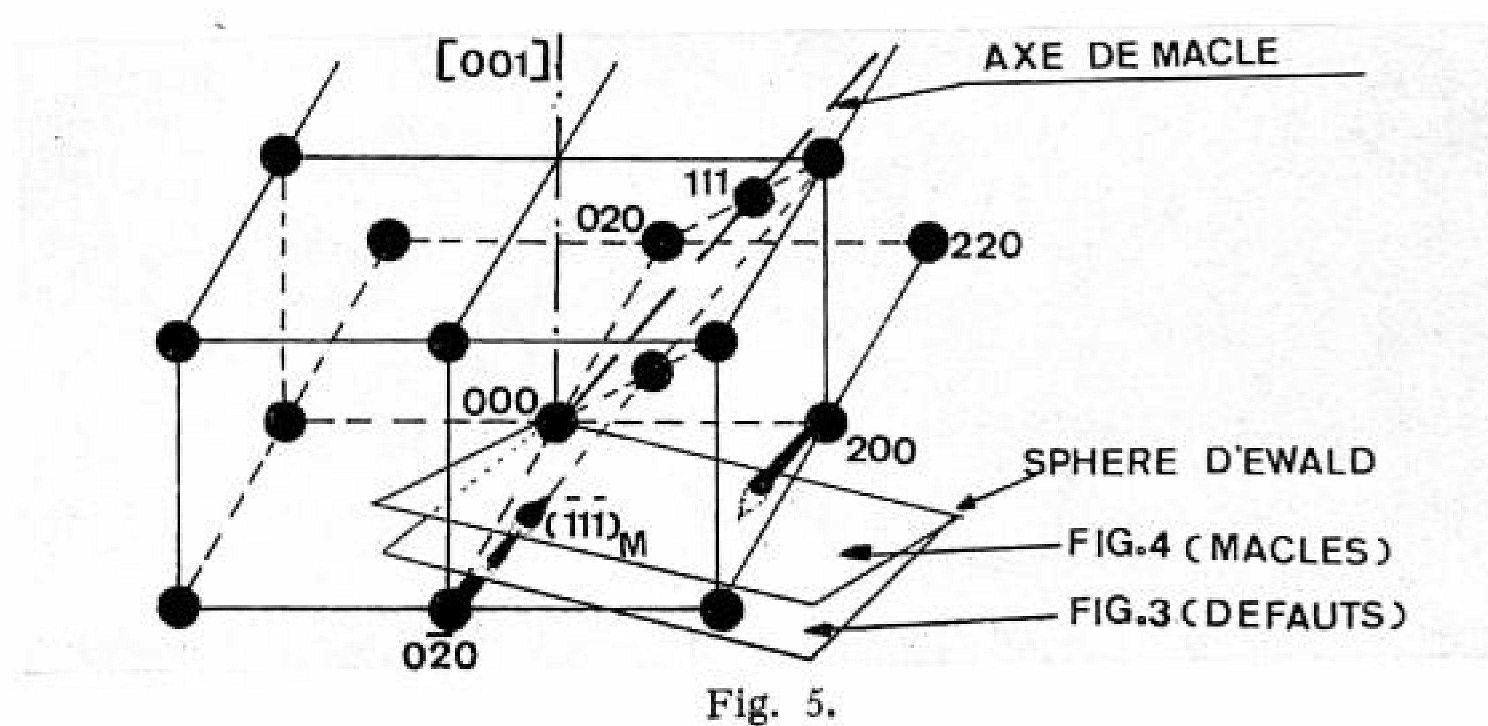


Fig. 5.

Fig. 3. — (*a*) Micrographie en fond noir sur la traînée de diffusion associée aux défauts d'empilement. (*b*) Diagramme de microdiffraction.

Fig. 4. — (*a*) Micrographie en fond noir de la même région, sur la tache de macle. (*b*) Diagramme de microdiffraction.

Fig. 5. — Schéma interprétant les diagrammes de diffraction 3*b* et 4*b*.

Un examen sur lame mince montre que ce traitement thermique conduit à une taille de grains homogène et une répartition uniforme dans la matrice de précipités de taille moyenne 1 000 Å. La fraction volumique précipitée est proche de 25 %.

Des essais de traction rapide ont été effectués de 600 à 750°C sur éprouvettes cylindriques. Des sections minces transversales ont été prélevées dans les éprouvettes, puis polies électrolytiquement de façon à obtenir des lames minces. Ces dernières ont été observées par transmission à l'aide d'un microscope électronique équipé d'une platine goniométrique.

L'examen en lame mince montre que la déformation apparaît localisée dans des plans (111) bien définis. On constate que le glissement dévié est pratiquement inexistant dans ce domaine de température. L'énergie de défaut d'empilement de la matrice est donc relativement faible. Toutefois, les nœuds de dislocations observés ne sont pas visiblement dissociés. L'énergie de défaut d'empilement se situe entre 60 et 100 erg/cm^2 ([1]).

La micrographie n° 1 présente un aspect caractéristique de l'alliage après 10 % de déformation à 700°C. On constate la présence de deux types de défauts plans, les uns affectent uniquement les précipités, les autres s'étendent dans la matrice.

a. Déformation des précipités. — Il a été montré [([2]), ([3])] dans le cas d'alliages de composition voisine qu'aux basses températures les précipités sont contournés par les dislocations lorsqu'ils sont de grande taille et cisaillés lorsqu'ils sont inférieurs à un diamètre critique. Dans ce dernier cas, la dislocation détruit l'ordre du précipité sur son passage et laisse derrière elle une surface d'antiphase de forte énergie ([4]). Le diamètre critique de transition entre ces deux mécanismes est inversement proportionnel à l'énergie d'antiphase ([2]). Dans l'alliage étudié, il serait de 300 à 400 Å.

Dans le cas présent, nous constatons que les précipités sont cisaillés en dépit de leur taille et que les défauts plans créés par le passage de dislocations sont des défauts d'empilement et non pas des défauts d'ordre. En effet, la diffraction électronique permet de distinguer sans ambiguïté ces deux types de défauts plans ([5]).

Le cliché de diffraction de la figure 2 montre, d'une part une coupe $\langle 0\bar{1}1 \rangle$ de l'espace réciproque de la matrice à laquelle viennent s'ajouter les taches de surstructure des précipités, d'autre part, des traînées de diffusion A et B issues des taches $\{\bar{1}11\}$ et $\{1\bar{1}\bar{1}\}$ de la matrice le long

de la direction ⟨ 111 ⟩, c'est-à-dire perpendiculaires aux défauts plans. Selon Paterson et Gevers [(6), (7)] ces traînées sont dues à l'existence de défauts d'empilement.

Afin d'étudier la morphologie de ces défauts nous avons choisi une orientation proche de ⟨ 001 ⟩ dans laquelle les plans { 111 } sont inclinés d'environ 36° par rapport à la verticale. Dans cette position la traînée de direction ⟨ 111 ⟩ issue des taches de la matrice et associée aux défauts n'est plus tangente à la sphère d'Ewald. Elle la coupe à une distance de la tache de la matrice proportionnelle au paramètre w mesurant la déviation de l'angle de Bragg et donne ainsi naissance à une tache supplémentaire.

La figure 3*a* est une micrographie en fond noir obtenue à partir de cette traînée. Elle révèle effectivement la présence de défauts d'empilement localisés dans les précipités.

b. Micromacles. — Les taches C et D du diagramme de diffraction (*fig.* 2) proviennent de l'existence de micromacles de déformation situées dans des plans de bout d'orientation { 111 }.

Les figures 3*a* et 4*a* sont des vues de la même région de l'échantillon. La figure 4*a* est un micrographie en fond noir provenant de la tache de macle $\{\bar{1}1\bar{1}\}$ que l'on isole de la traînée de diffraction provenant des défauts d'empilement à l'aide d'une inclinaison judicieuse de l'échantillon (*fig.* 5).

Les macles de déformation observées sont nombreuses, courtes (1 à 2 μ) et fines. Leur épaisseur peut être estimée à environ 20 Å pour les plus fines à l'aide de la traînée de diffusion accompagnant les taches. Elles n'ont pas été observées au-dessous de 650°C. Elles prennent naissance dans la matrice et ne se propagent à travers les précipités que pour des taux de déformation supérieurs à 10 % ou des températures supérieures à 700°C. Il apparaît donc que ces micromacles de déformation ont une nucléation abondante, une propagation difficile et s'épaississent peu.

L'apparition des défauts d'empilement précède en température et en taux de déformation celle des micromacles. Ainsi quelques défauts isolés apparaissent dès la température ambiante; ils se multiplient et s'étendent à tout le précipité vers 600°C pour un taux de déformation de 10 %; ils se développement très rapidement à 700°C dès le début de la déformation.

Il semble que la présence des défauts plans dans les précipités soit à l'origine du maclage de la matrice. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons déformé et examiné dans les mêmes conditions que précédemment un alliage dont la composition est celle d'une matrice de Waspaloy dépourvue de précipités. On constate alors que la matrice se déforme par bandes aux basses températures mais que le maclage ne se produit pas.

En conclusion, nous avons montré l'apparition de défauts d'empilement dans les précipités puis de micromacles dans la matrice lors de la défor-

mation du Waspaloy en traction au voisinage de 700°C. Une étude des mécanismes élémentaires est actuellement en cours.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) P. S. Kostval, *Trans. A.I.M.E.*, 242, août 1968, p. 1651.
(2) L. J. Castagne, *J. Phys.*, 27, juillet-août 1966, PC 3, p. 233.
(3) J. L. Castagne, F. Lecroisey et A. Pineau, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1414.
(4) P. A. Flinn, *Trans. A.I.M.E.*, 218, février 1960, p. 145.
(5) P. B. Hirsch, *Electron Microscopy of thin crystals*, London, Butterworths, 1965.
(6) M. S. Patterson, *J. Appl. Phys.*, 23, août 1952, p. 805.
(7) R. Gevers, J. Van Landuyt et S. Amelinckx, *Phys. Stat. Sol.*, 18, 1966, p. 363.

(*Centre des Matériaux
de l'École des Mines de Paris,
S.N.E.C.M.A.*, R. N. 7,
91-*Corbeil-Essonnes, Essonne.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur la conversion de l'hydroxyde de cadmium en oxyde hydraté.* Note (*) de M. **Jean-Claude Niepce**, Mmes **Ginette Watelle-Marion** et **Dominique Colson**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude préliminaire de la conversion de l'hydroxyde de cadmium en oxyde, effectuée en fonction de la température nous a conduits à l'obtention de l'oxyde hydraté constituant avec la vapeur d'eau un système divariant. Un schéma de l'évolution thermique de l'hydroxyde soumis à une pression de vapeur d'eau constante est proposé.

L'étude de l'évolution thermique de l'hydroxyde de cadmium sous pression de vapeur d'eau contrôlée est entreprise, d'une part pour accéder à la connaissance du mécanisme de sa transformation en oxyde, d'autre part en vue de chiffrer l'écart à la stœchiométrie de l'oxyde ainsi obtenu, son degré d'hydratation et son état de division.

Dans cette Note, sont rapportés les premiers résultats obtenus par thermogravimétrie concernant le comportement thermique d'échantillons pulvérulents d'hydroxyde dont on précise les caractères cristallographiques.

L'hydroxyde de cadmium pulvérulent est précipité dans les conditions précisées par M. Quintin [1] et en utilisant les réactifs employés par A. de Schulten [2] pour l'obtention de monocristaux. On verse goutte à goutte un volume V d'une solution aqueuse d'iodure de cadmium 0,2 M dans un même volume V d'une solution 2 M de potasse maintenue à 80°C et agitée en permanence.

Seuls ces réactifs nous ont permis d'obtenir un produit bien cristallisé et exempt de sels basiques. La formation de carbonate de cadmium est évitée en purifiant la potasse et en effectuant toutes les manipulations sous atmosphère d'azote.

L'hydroxyde de cadmium cristallise dans le système hexagonal. Son groupe spatial $(P\bar{3}m1)$ et ses paramètres ($a = 3{,}496$ Å et $c = 4{,}702$ Å) sont donnés par Glasser et Roy [3].

L'analyse de nos échantillons par diffraction des rayons X à l'aide du rayonnement K_α de cuivre nous a permis de retrouver sensiblement les valeurs des distances interréticulaires consignées dans la fiche A.S.T.M. n° 13.226. Nous avons de plus constaté la présence d'une raie supplémentaire d'intensité relative 15 correspondant à l'espacement $d = 1{,}638$ Å et à la réflexion $(11\bar{2}1)$. Cette raie fut observée quel que soit le mode de préparation de l'hydroxyde.

La mesure de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction et l'utilisation de la formule de Scherrer montrent que les cristallites obtenus par la méthode précitée ont un diamètre moyen de 400 à 500 Å et une

épaisseur d'environ 80 à 100 Å selon la direction parallèle à l'axe [001]. L'observation en microscopie électronique révèle l'existence de plaquettes dont la grande dimension varie de 500 à 10 000 Å et la diffraction électronique fournit des clichés de monocristaux faisant apparaître la symétrie sénaire. Ces différents résultats nous amènent à conclure que la plupart de ces plaquettes sont en fait constituées de plusieurs cristallites accolés latéralement et parallèlement au plan (0001). Notons qu'une observation semblable fut faite par Figlarz et Vincent ([4]) à propos de l'étude de l'hydroxyde de cobalt.

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'argon confirme cette interprétation. En effet, la valeur de la surface qui est trouvée égale à 9 m^2/g permet de conclure à une association moyenne de 8 à 10 cristallites par plaquette.

Le comportement thermique de l'hydroxyde fut étudié en thermobalance Mac Bain sous pression de vapeur d'eau contrôlée dans le domaine compris entre 5 et 150 torr sur des échantillons d'environ 25 mg.

En opérant en montée lente de température ($<5^\circ/h$) ou par paliers successifs croissants et rapprochés, nous avons déterminé la courbe des températures de déshydratation commençante en fonction de la pression de vapeur d'eau dont quelques points expérimentaux sont donnés ci-après :

p_{H_2O} (torr)............	7	10	33	52	88
t (°C)................	152	154	162	167	173

Bien que fournissant une transformée logarithmique linéaire tout au moins dans le domaine des pressions indiquées, cette courbe ne traduit pas l'équilibre $Cd(OH)_{2s} \rightleftharpoons CdO_s + H_2O_g$.

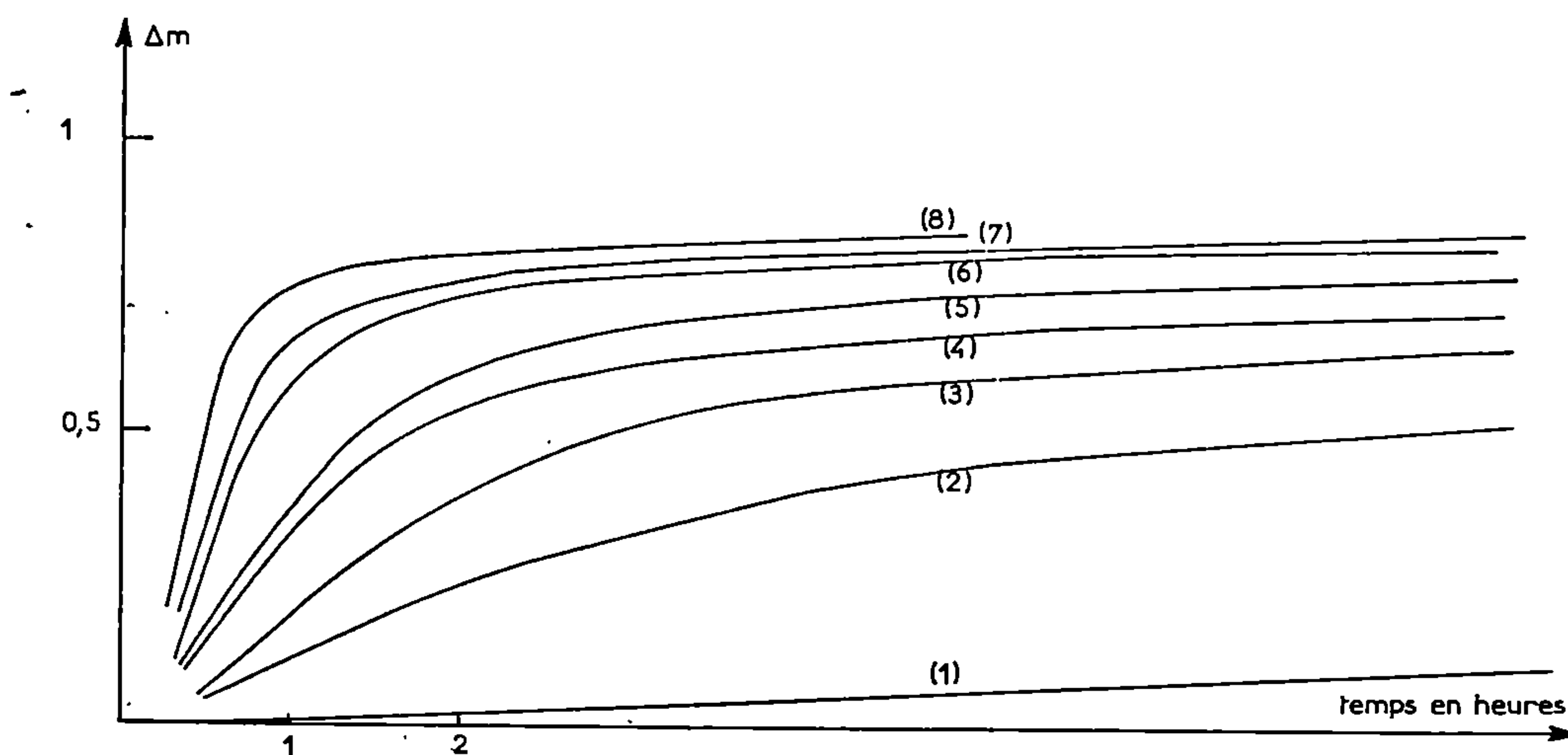
En effet, d'une part la reprise de poids de l'oxyde constatée en thermobalance lorsqu'on abaisse la température sous pression constante ne correspond pas à la formation de l'hydroxyde, ce qui fut vérifié par diffraction des rayons X mais à une reprise d'eau par l'oxyde cubique qui peut d'ailleurs dépasser une mole par mole d'oxyde. D'autre part, les premiers résultats de l'étude cinétique que nous exposons ci-après permettent de penser qu'il n'existe pas dans le diagramme thermique de limite, même correspondant à une réaction irréversible, entre les domaines d'existence de l'hydroxyde et de l'oxyde anhydre.

Nous avons tracé par thermogravimétrie une série d'isothermes pour différentes pressions de vapeur d'eau. Ces courbes ont l'allure de celles représentées sur la figure et obtenues lorsque l'échantillon est soumis à une pression de 20 torr. Ces courbes qui aboutissent au bout d'un temps plus ou moins long à un palier maintenu 8 à 10 jours montrent que la perte de masse est variable et peut être très inférieure à celle correspondant à une mole d'eau par mole d'oxyde. Or, l'analyse par diffraction des rayons X d'échantillons prélevés lorsqu'un tel palier est obtenu révèle

l'unique présence de l'oxyde même dans le cas où une très faible perte de masse est constatée.

Chaque palier traduit donc l'existence, dans des conditions données de pression et de température, d'une substance de formule CdO, $x H_2O$ où la fraction x de mole d'eau par mole d'oxyde est d'autant plus voisine de l'unité que la température est plus proche de celle relevée sur la courbe de début de déshydratation pour la pression envisagée.

Ces premiers résultats nous permettent de proposer un schéma de l'évolution thermique de l'hydroxyde lorsque celui-ci est soumis à une



Courbes de variation de masse d'un échantillon d'hydroxyde sous une pression de vapeur d'eau de 20,5 torr aux températures suivantes en degrés centigrades :
(1) 177,1; (2) 183,9; (3) 186,5; (4) 188,4; (5) 190,4; (6) 193,25; (7) 194,4; (8) 199,5.
Δm : Perte de masse convertie en nombre de mole d'eau éliminée par mole d'hydroxyde.

pression de vapeur d'eau constante et à un programme de température constituée de paliers successifs rapprochés et d'une durée suffisante pour que l'équilibre du système soit réalisé pour chacun d'eux.

Dans ces conditions, nous pensons qu'il se produit tout d'abord une conversion de l'hydroxyde $Cd(OH)_2$ hexagonal en une substance de même composition chimique mais ayant la structure cubique de l'oxyde, substance que nous écrirons provisoirement CdO, H_2O n'ayant aucune information sur l'eau retenue. La déshydratation de l'oxyde suivrait cette première étape de l'évolution thermique.

On peut penser que le basculement de la structure se produit le long d'une courbe du diagramme pression-température située à gauche de la courbe de début de déshydratation. A droite de cette courbe, se situerait alors une série d'isostères correspondant aux diverses teneurs en eau de l'oxyde CdO, $x H_2O$, où $0 < x < 1$; ces hydrates constituant avec l'eau vapeur un système divariant.

Nous nous efforcerons par la suite de vérifier expérimentalement l'ensemble de cette hypothèse.

Il fut enfin constaté qu'à des températures supérieures à celles indiquées sur la figure, la perte de masse dépasse celle correspondant à une mole d'eau par mole d'oxyde. Ce fait fut déjà mentionné par différents auteurs [(5), (6), (7)]. On observe alors la formation d'un miroir de cadmium sur la partie froide du tube et une légère augmentation de pression dans la thermobalance due vraisemblablement à la formation d'oxygène. Nous n'avons pas encore pu déterminer si cette décomposition de l'oxyde suit ou précède l'élimination des dernières traces d'eau qu'il retient. Cette étude préliminaire ne nous a pas permis non plus de suivre l'écart à la stœchiométrie de l'oxyde au cours de sa formation et de l'évolution de sa teneur en eau.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) M. Quintin, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 910.
(2) A. de Schulten, *Comptes rendus*, 101, 1885, p. 72.
(3) L. S. Dent Glasser et R. Roy, *Inorg. Nucl. Chem.*, 17, 1961, p. 98.
(4) M. Figlarz et F. Vincent, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 376.
(5) R. Faivre, *Thèse*, Paris, juin 1943.
(6) Colin, *Thèse*, Rennes, mars 1966.
(7) J. D. Low et M. Kamel, *J. Phys. Chem.*, 69, nº 2, 1965, p. 450.

(Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des composés organomagnésiens sur les α-aminocétones : rôle de quelques facteurs expérimentaux.* Note (*) de MM. **Antoine Gaset** et **Armand Lattes**, présentée par M. Georges Champetier.

La variation de plusieurs paramètres dans la réaction des organomagnésiens sur les α-aminocétones a mis en évidence le rôle primordial de la dilution du magnésien sur le rapport énolisation : addition.

Dans une Note récente [1] nous avons étudié l'influence de la nature du solvant sur la compétition entre les deux réactions principales : énolisation et addition, qui ont lieu lors de l'action des organomagnésiens sur les α-aminocétones.

Dans une étude analogue réalisée sur des α-aminocétones possédant un carbone asymétrique (travail actuellement en voie d'achèvement) la dispersion des résultats obtenus nous a montré que des variations des conditions opératoires avaient une grande influence. En étudiant systématiquement ces conditions (tableau I) et en utilisant toujours du magnésium bisublimé, nous pouvons faire les remarques suivantes :

1° L'introduction d'aminocétone en solution ou non (essais 1, 2 et 3) n'a pratiquement pas d'influence sur la réaction. Ce qui semble en accord avec nos résultats infrarouges et de R. M. N. : le solvant seul a peu d'influence sur l'énolisation.

2° Pour une augmentation de la concentration en magnésien de 1 à 10 (essais 4, 7, 8) le taux d'énolisation varie de plus de 50 %. L'addition est alors d'autant plus importante que le magnésien est plus concentré [(2), (3)].

Tableau I.

$$\begin{matrix} R \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>N-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3 + R'MgBr.$$

Essais.	R'.	R.	Solvants.	e (%).	r (%).	a (%).
1.....	C_2H_5—	C_6H_5 — sans solvant	Et_2O (0°C)	4	0	96
2.....	C_2H_5—	C_6H_{11}— sans solvant	Et_2O (0°C)	ε	0	99
3.....	$(CH_3)_2CH$—	C_6H_{11}— sans solvant	Et_2O (0°C)	33	ε	66
4.....	C_2H_5— (0,4 M/l)	C_6H_5—	T. H. F.	28	0	72
5.....	C_2H_5—	C_6H_5— 1 h après	T. H. F.	28	0	72
6.....	C_2H_5—	C_6H_5— 72 h après	T. H. F.	26	0	74
7.....	C_2H_5— (1,6 M/l)	C_6H_5—	T. H. F.	20	0	80
8.....	C_2H_5— (0,16 M/l)	C_6H_5—	T. H. F.	31	0	69
9.....	C_2H_5— inverse	C_6H_5—	T. H. F.	48	0	52

3° Il semble que les réactions d'énolisation et d'addition soient instantanées. En effet, trois essais identiques (4, 5, 6) conduisent aux mêmes résultats, l'hydrolyse étant effectuée : immédiatement après l'introduction de l'aminocétone, après 1 et 72 h de contact.

4° L'introduction inverse des réactifs, c'est-à-dire l'action du magnésien *sur* l'aminocétone (essai 9) favorise très nettement l'énolisation.

Ces résultats montrent que le facteur principal de la réaction est, outre la qualité du magnésium, la dilution du magnésien. Nous avons alors repris les expériences précédentes en utilisant les mêmes dilutions, c'est-à-dire, concentration en magnésien 0,40 M/l, concentration en aminocétone 0,30 M/l. Le tableau II met en évidence les phénomènes suivants :

Tableau II.

$$R{-}N(CH_3){-}CH_2{-}C({=}O){-}CH_3 + R'MgBr\ [R'MgBr\ (M)\ \text{ou}\ R'_2Mg\ (S)].$$

e : % énolisation; *r* : % réduction; *a* : % addition.

R'.	R.		C_6H_6. *e.*	*r.*	*a.*	Et_2O (0°C). *e.*	*r.*	*a.*	T. H. F. *e.*	*r.*	*a.*	Et_3N. *e.*	*r.*	*a.*
CH_3—	C_6H_5—		ε	0	99	ε	0	99	ε	0	99	magn. insol.		
	CH_3—		ε	0	99	ε	0	99	ε	0	99			
	C_6H_{11}—		ε	0	99	ε	0	99	ε	0	99			
C_2H_5—	C_6H_5—	M	4	0	96	6	0	94	28	0	72	74	0	26
		S	20	0	80	30	0	70	28	0	72	37	0	63
	CH_3—	M	2	ε	97	2	ε	97	16	ε	83	60	ε	39
		S	16	0	84	10	0	90	14	0	86	14	0	86
	C_6H_{11}—	M	ε	ε	99	1	ε	98	4	ε	95	54	ε	45
		S	5	0	95	8	0	92	3	0	97	12	0	88
$(CH_3)_2CH$—	C_6H_5—		37	5	58	43	3	54	89	2	9	95	3	2
	CH_3—		22	ε	77	39	ε	60	55	ε	44	78	ε	21
	C_6H_{11}—		13	ε	86	35	ε	64	49	ε	50	76	ε	23

a. Pour un même magnésien mixte, l'énolisation des aminocétones augmente toujours avec la basicité du solvant.

b. Quel que soit le solvant pour une même aminocétone, le taux d'énolisation augmente dans le même sens que l'encombrement stérique et l'effet inductif de R'.

c. Pour un même magnésien dans un même solvant la séquence de l'énolisation de ces aminocétones devient alors, pour les différents radicaux R :



$$C_6H_{11} < CH_3 < C_6H_5.$$

d. L'action du diéthylmagnésium ne modifie pas la séquence ci-dessus. Néanmoins l'énolisation est favorisée dans le benzène et l'éther, insensible

à la différence des magnésiens dans le THF, et défavorisée dans la triéthylamine ([4]). Il semblerait que pour une même aminocétone l'augmentation de la basicité du solvant entraîne, dans le cas du magnésien symétrique utilisé, une diminution relative de l'énolisation.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) A. Gaset et A. Lattes, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 504.
(2) R. Hamelin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 915.
(3) R. Hamelin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1411.
(4) J. Rabesiaka, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2493.

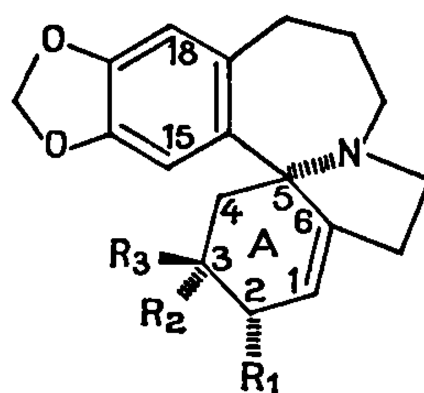
(*Institut National des Sciences appliquées et Laboratoire de Pétroléochimie, Nouvelle Faculté des Sciences,* 118, *route de Narbonne,* 31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes de* Phelline comosa *Labill.* (*Ilicacées*). Note (*) de Mme **Nicole Langlois**, MM. **Bhupesh C. Das** et **Pierre Potier**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Des feuilles de *Phelline comosa* (Ilicacées), récoltées en Nouvelle-Calédonie, ont été isolés plusieurs alcaloïdes appartenant au groupe « homoérythrina » (1). Deux d'entre-eux correspondent aux formules 1 et 4.

Les constituants alcaloïdiques de *Phelline comosa* extraits de la manière habituelle (Rdt : 8 g/kg de feuilles sèches) sont séparés par chromatographies successives sur alumine et sur silice.

Le composé 1 répond à la formule brute $C_{19}H_{23}NO_4$ (M^+ 329) : F 184-185° ; $[\alpha]_D + 172°$ (chloroforme, $c = 1,4$) ; ultraviolet (éthanol), λ_{max} 238 nm, ε 5 500 ; 294 nm, ε 5 000. R. M. N. ($CDCl_3$, $\delta = 0$, T. M. S.) : 1,83 (Hax-C_4) ; 2,45 (Héq-C_4), 3,20 (H-C_3) ; 3,26 (CH_3-O-C_3) ; 4,32 (H-C_2) ; 5,70 (H-C_1) ; 5,85 (O-CH_2-O) ; 6,58 et $6,60.10^{-6}$ (H-C_{15} et H-C_{18}).



1 :	$R_1 = OH$;	$R_2 = OCH_3$;	$R_3 = H$
2 :	$R_1 = OCOCH_3$;	$R_2 = OCH_3$;	$R_3 = H$
3 :	$R_1 = Cl$;	$R_2 = OCH_3$;	$R_3 = H$
4 :	$R_1 = H$;	$R_2 = OCH_3$;	$R_3 = H$
5 :	$R_1 = OH$;	$R_2 = H$;	$R_3 = OCH_3$
6 :	$R_1 = H$;	$R_2 = H$;	$R_3 = OCH_3$

La présence d'un groupe hydroxyle secondaire dans le composé 1 est confirmée par la formation d'un dérivé O-acétylé 2 [M^+ 371 ; ν_{max} ($CHCl_3$), 1730 cm^{-1} ; R. M. N. ($CDCl_3$) singulet (3 H) à $\delta = 2,08$].

Les expériences de découplage (avec un appareil « Varian » HA 100 et dues à Mme L. Lacombe) avec irradiation successive du proton éthylénique en 1 et des protons C<u>H</u>—O— en 2 et 3 corroborent les résultats fournis par la spectrométrie de masse et démontrent les positions relatives de la double liaison et des groupes hydroxyle et méthoxyle dans le cycle A. La double résonance permet d'autre part, en déterminant les constantes de couplage $J_{3,4ax}$ (12,5 Hz) et $J_{3,4éq}$ (3,5 Hz), d'attribuer au méthoxyle en 3 la configuration α. Le spectre infrarouge de l'alcaloïde 1, en solution diluée (0,003 M/l) dans le tétrachlorure de carbone, présente une bande

d'absorption à 3 565 cm^{-1} caractéristique d'une liaison hydrogène intramoléculaire et compatible seulement avec une configuration α du groupe hydroxyle ([2]).

Le dérivé chloré 3, préparé à partir de 1 par action du chlorure de thionyle et traité par $LiAlH_4$ conduit à 4, $C_{19}H_{23}NO_3$ (M^+ 313); $[\alpha]_D + 102^o$ (chloroforme, $c = 1,4$); ultraviolet (éthanol) λ_{max} 239 nm, ε 4 970; 293 nm, ε 4 600.

L'étude comparée des spectres de masse de 1 et de la schelhammerine 5, premier exemple d'alcaloïde du groupe « homoérythrina » isolé récemment de *Schelhammera pedunculata* F. Muell. (Liliacées) ([1]), montre qu'il s'agit de deux stéréoisomères. La comparaison du composé 4 avec la schelhammericine 6 ([1]) permet d'en déduire la configuration absolue au niveau du carbone spiro 5; celle-ci est la même que celle des alcaloïdes « érythrina » [([3]), ([4])].

Le spectre de masse du composé 1 présente des pics caractéristiques qui s'accordent avec la structure proposée; parmi ceux-ci, les pics à *m/e* 271 (M-58) et *m/e* 194 correspondent aux fragmentations figurant dans le schéma I; ils sont déplacés respectivement à *m/e* 255 et 178 dans les spectres des composés 4 et 6.

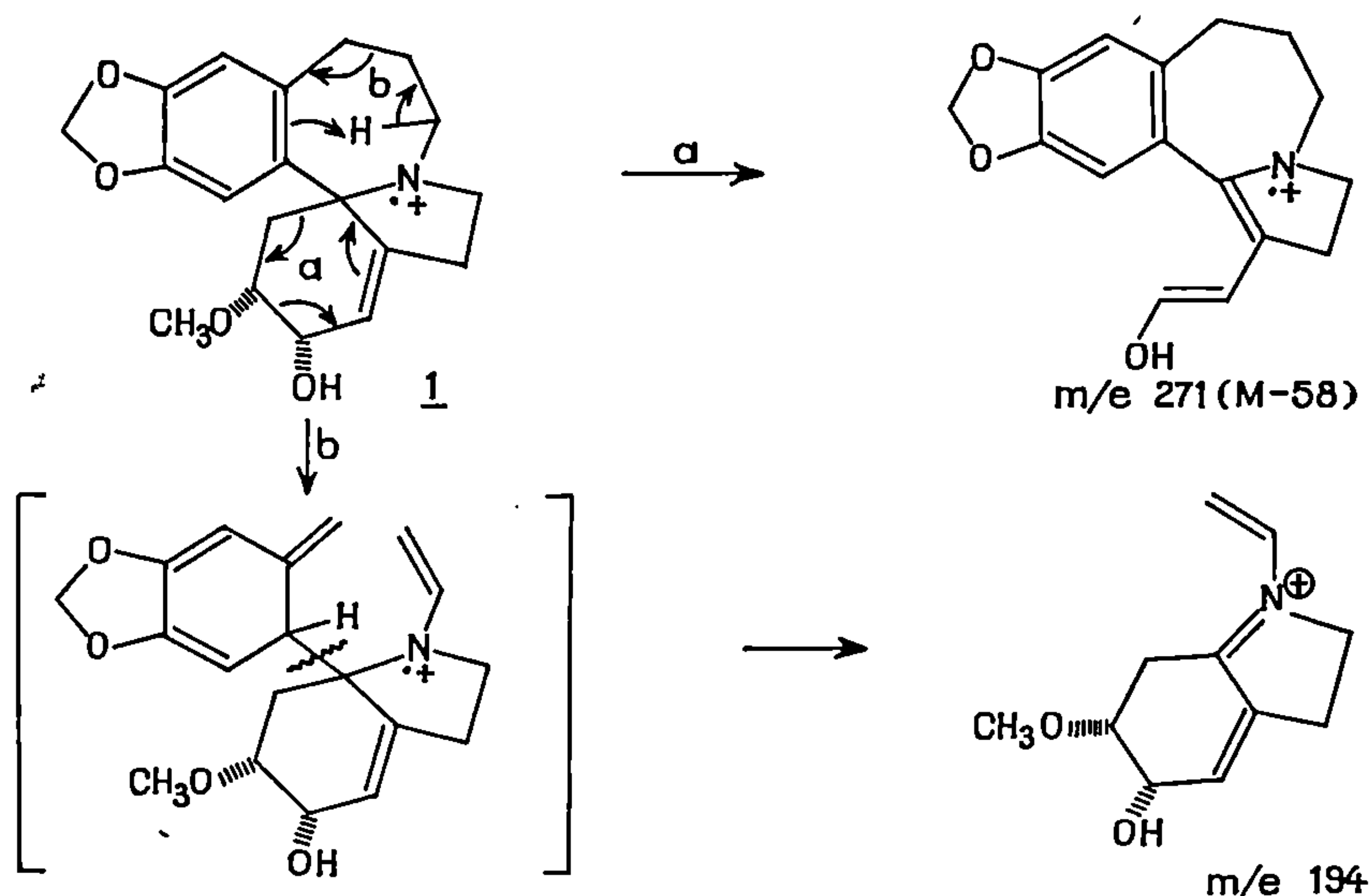


Schéma I.

D'autre part, l'un des alcaloïdes minoritaires de *Phelline comosa* a été identifié au composé 4. Il s'est également révélé identique (infrarouge, R. M.N. comparés; F mélangé du picrate) à un des constituants minoritaires de *Schelhammera pedunculata*, ce qui confirme encore les résultats précités ([7]).

Les alcaloïdes 1 et 4 sont donc respectivement l'épi-3 schelhammerine et l'épi-3 schelhammericine et constituent, avec les alcaloïdes de *Schelham-*

mera pedunculata (Liliacées), les seuls exemples jusqu'ici décrits d'alcaloïdes du groupe « homoérythrina ».

L'existence d'alcaloïdes « homoérythrina » dérivant, par couplage oxydatif, de précurseurs phényléthyl-1 tétrahydro-1.2.3.4 isoquinoléines a été envisagée avant même qu'on les isole de la nature [5]. Si la présence de tels composés dans une Liliacée constitue un exemple supplémentaire d'alcaloïdes issus de précurseurs de ce type [6], leur existence dans une plante appartenant à une famille aussi différente que celle des Ilicacées est tout à fait remarquable.

(*) Séance du 8 septembre 1969.

(1) S. R. Johns, C. Kowala, J. A. Lamberton, A. A. Sioumis et J. A. Wunderlich, *Chem. Comm.*, 1968, p. 1102.

(2) D. H. R. Barton, R. James, G. W. Kirby, D. W. Turner et D. A. Widdowson, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 1529.

(3) V. Boekelheide et M. Y. Chang, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1303; V. Boekelheide et G. R. Wenzinger, *Ibid.*, 29, 1964, p. 1307.

(4) R. K. Hill, *The Erythrina Alkaloids*, in *The Alkaloids*, IX, 1967, p. 483.

(5) T. Kametani et K. Fukumoto, *J. Chem. Soc.*, (C), 1968, p. 2156.

(6) A. R. Battersby, R. B. Bradbury, R. B. Herbert, M. H. G. Munro et R. Ramage, *Chem. Comm.*, 1967, p. 450 et références citées.

(7) Nous sommes redevables à MM. J. A. Lamberton et S. R. Johns des échantillons de schelhammerine, schelhammericine et épi-3 schelhammericine.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles du C. N. R. S.,*
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

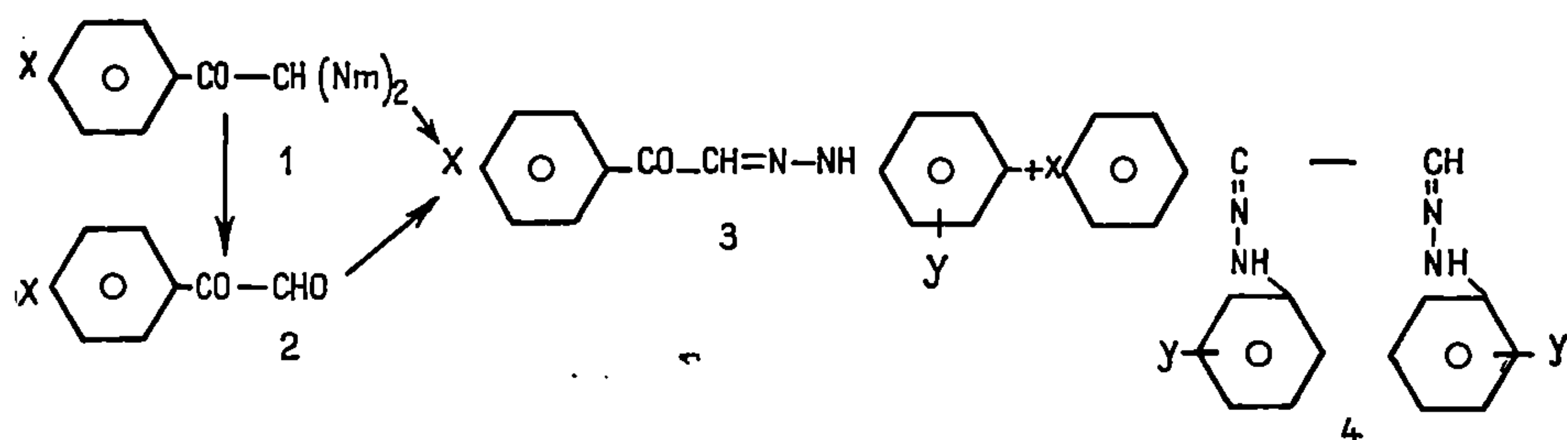
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et étude de mono-(nitrophénylhydrazones) cétones de phénylglyoxals parasubstitués.* Note (*) de M. **Frédéric Venien**, présentée par M. Henri Normant.

La condensation de nitrophénylhydrazines sur des phénylglyoxals parasubstitués fournit une bis-hydrazone et une monohydrazone cétone dont l'étude par les méthodes physiques (C. C. M., ultraviolet, infrarouge et R. M. N.) montre qu'elle existe sous deux formes isomères dont la forme syn est nettement favorisée. Les substituants ont une faible influence sur les résultats de la condensation, mais apportent une contribution intéressante à l'étude des produits obtenus.

La condensation de nitrophénylhydrazines sur le phénylglyoxal fournit une bis-hydrazone et une monohydrazone dont la structure d'hydrazone cétone (—CO—CH=N—NH—Ar) a été démontrée par une synthèse univoque ([1]), et parallèlement par des méthodes spectroscopiques ultraviolet, infrarouge, R.M.N.) ([2]).

Dans ce travail nous avons généralisé nos précédentes études à des phénylglyoxals parasubstitués préparés au laboratoire ([3]) dans le but d'observer l'influence électronique des substituants sur la réaction et les produits de condensation, ainsi que sur les propriétés des hydrazones α carbonylées ainsi obtenues.

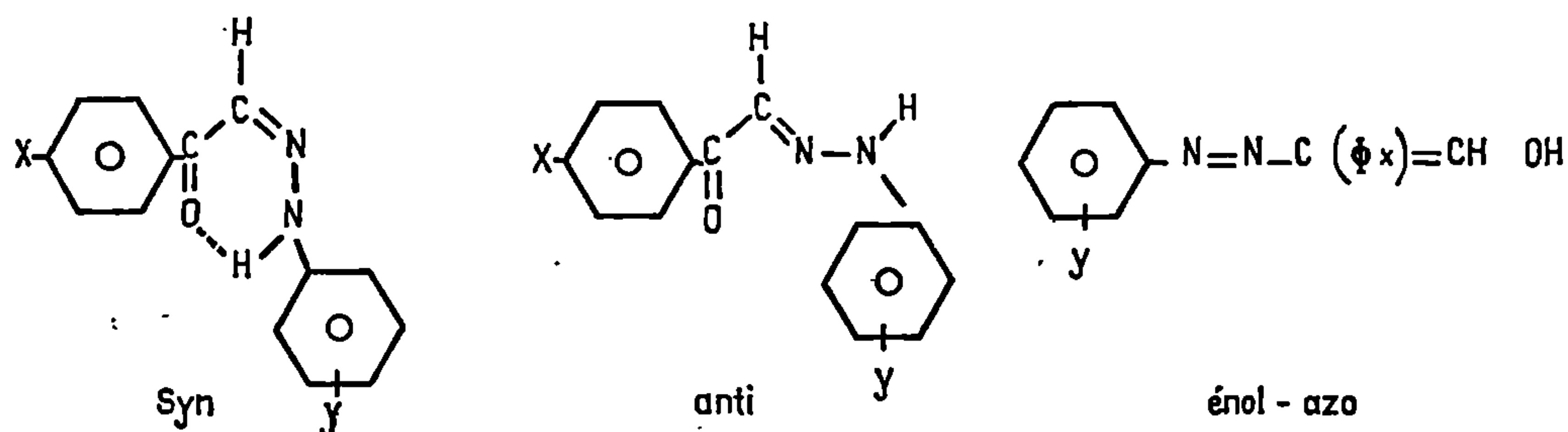
Dans tous les cas, les réactions suivantes ont été observées :



avec X = CH_3O, CH_3, H, F, Cl, Br, CN; Nm représente le radical morpholino; Y = *o*-NO_2, *p*-NO_2, *o*, *p*-di-NO_2.

Les condensations sur les produits 1 ou 2 effectuées à l'aide d'une solution acide d'hydrazine fournissent un mélange de 3 et de 4 très riche en 4. La même opération conduite en milieu alcoolique exempte d'acide donne essentiellement le produit 3. En milieu alcoolique des différences assez sensibles de réactivité sont observées : les substituants X donneurs favorisent la réaction en temps et en rendement, les substituants Y=*o*-NO_2 et *p*-NO_2 accélèrent la réaction mais orientent vers la formation de 4. Des essais faits avec X=CO_2H fournissent de médiocres résultats; quant à ceux effectués avec X = NO_2 ils sont toujours restés négatifs. Le substituant X n'a aucune influence sur le site de condensation, le carbonyle aldéhydique est donc très nettement favorisé dans une telle molécule.

L'étude structurale des composés 3 montre que, dans les conditions d'étude, ils existent sous forme arylhydrazo syn ou anti et non sous forme énolazo.



Dans la plupart des cas, on obtient un mélange des deux isomères, riche en syn mais la séparation en isomère pur est illusoire car une dissolution est suffisante pour provoquer l'isomérisation. Nos études de configuration, de conformation et des effets des substituants ont donc été faites sur des mélanges par C.C.M., ultraviolet, infrarouge et R.M.N. L'existence d'une chélation dans l'isomère syn est utilisée pour l'attribution des configurations, ce qui se caractérise par les observations suivantes :

C. C. M. : R_A syn > R_A anti;
ultraviolet : λ_{max} syn > λ_{max} anti;
infrarouge { ν (C=O) syn < ν (C=O) anti; ν (N—H) syn < ν (N—H) anti;
R. M. N. : δ (N—H) syn > δ (N—H) anti.

Par manque de place, nous ne pouvons représenter ici que le tableau des valeurs correspondantes à Y=*o*-NO_2 (tableau I) et donner les points de fusion pour Y = *p*-NO_2 et *o*, *p*-di-NO_2 (tableau II).

Outre l'attribution aux isomères des signaux et bandes correspondants et la vérification de la structure arylhydrazo des molécules, les mesures physiques mettent en évidence :

— l'existence de deux chélations : entre N—H et C=O d'une part, et N—H et *o*-NO_2 d'autre part, qui entrent en compétition dans l'isomère syn;

— l'influence de l'effet du solvant sur l'isomération; le DMSO favorisant l'isomère anti (tableau III) particulièrement pour Y = *p*-NO_2, prouvant ainsi l'existence d'une liaison hydrogène intermoléculaire entre le DMSO et le N-H;

— la confirmation des résultats précédents par l'emploi en R.M.N. des droites $\delta = f(\theta)$ suivant une technique que nous avons déjà décrite ([4]). On vérifie ainsi l'attribution des signaux aux isomères et l'on observe que le signal du proton N—H dans l'isomère syn est blindé par le DMSO tandis qu'il est déblindé dans l'isomère anti;

— la prépondérance de l'isomère syn;

— la différence d'effet des substituants X et Y sur les deux isomères.

TABLEAU I (Y = o-NO_2).

		F (°C).	R_A (*).	λ_{max} (ε_{max}) (**).	ν(N—H) (***).	ν(C=O).	δ(N—H) (****).
CH_3O.	Syn....	171	0,32	424 (20 600)	3 200	1634	15,26
	Anti...		0,05	—	3 260	1649	11,45
CH_3.	Syn....	163	0,56	418 (18 500)	3 190	1635	15,25
	Anti...		0,13	402 (15 600)	3 260	1649	11,48
H.	Syn....	147-148	0,54	418 (16 400)	3 190	1637	15,21
	Anti...		0,15	400 (14 000)	3 260	1648	11,48
F.	Syn....	167	0,62	410 (15 500)	3 190	1637	15,27
	Anti...		0,17	400 (15 200)	3 300	1651	11,55
Cl.	Syn....	163	0,68	420 (16 800)	3 190	1635	15,21
	Anti...		0,19	405 (15 750)	3 300	1650	11,55
Br.	Syn....	178-181	0,71	423 (16 100)	3 190	1635	15,24
	Anti...		0,20	408 (14 000)	3 300	1650	11,54
CN.	Syn....	218-220	0,28	420 (15 400)	3 170	1628	15,26
	Anti...		0,07	405 (14 800)	3 295	1658	11,62

(*) Mesures faites par rapport à l'azobenzène sur plaque de gel de silice avec le benzène comme éluant.

(**) Les spectres sont réalisés à l'aide d'un appareil « Beckmann » modèle D. B. G., le solvant est le chloroforme.

(***) Les spectres sont réalisés à l'aide d'un appareil « Perkin-Elmer » modèle 257, le solvant est CCl_4.

(****) Les spectres sont réalisés à l'aide d'un appareil « J-EOL », JNM-C 60 H, la référence est le T. M. S. Les mesures sont effectuées à température variable sur des solutions à pourcentage variable de $CDCl_3$ et de DMSO-d_6 suivant la technique (4).

Les lectures de δ sont la moyenne, à 40°C, entre deux droites de pourcentage de solvant différent.

TABLEAU II.

Y. X.	CH_3O.	CH_3.	H.	F.	Cl.	Br.	CN.
p-NO_2	230	235	208	232-238	232	252	287
o, p-di-NO_2	240-242	252	207-212	212-215	226-228	220	216

Dans l'isomère anti l'influence des substituants est essentiellement circonscrite à la partie de la molécule voisine de l'aromatique porteur de la substitution; tandis que dans l'isomère syn, dans lequel les deux parties de la molécule s'interpénètrent par la liaison hydrogène, C=O·····HN, les deux substituants X et Y ont un rôle à la fois sur le carbonyle et sur le N—H, bien qu'atténué par rapport au cas précédent, par la stabilité intrinsèque du pseudo-cycle ainsi formé. Ces effets en accord avec les précédents résultats, confirment la prépondérance de l'isomère syn.

TABLEAU III.

Pourcentage de l'isomérie syn dans le mélange, mesuré par R. M. N.

X.	Y.	$CDCl_3$ (%) 0.	50.	100.
CH_3O.	o-NO_2	50	88	95
	p-NO_2	0	0	100
	di-NO_2	50	81	100 (*)
CH_3.	o-NO_2	55	75	100
	p-NO_2	0	0	100
	di-NO_2	37	46	100 (*)
H.	o-NO_2	43	56	100 (*)
	p-NO_2	0	0	86
	di-NO_2	35	40	100 (*)
F.	o-NO_2	35	45	68
	p-NO_2	0	0	100
	di-NO_2	22	17	76
Cl.	o-NO_2	43	54	66
	p-NO_2	0	3	100 (*)
	di-NO_2	54	37	100 (*)
Br.	o-NO_2	37	57	100 (*)
	p-NO_2	0	0	100 (*)
	di-NO_2	30	41	100 (*)
CN.	o-NO_2	22	28	100 (*)
	p-NO_2	0	0	–
	di-NO_2	–	31	100 (*)

(*) Valeur approximative, à cause de la faible solubilité du produit dans CD Cl_3.

Des études analogues sont actuellement poursuivies, au laboratoire sur les mono (nitrophénylhydrazones) aldéhydes des phénylglyoxals parasubstitués.

(*) Séance du 4 août 1969.

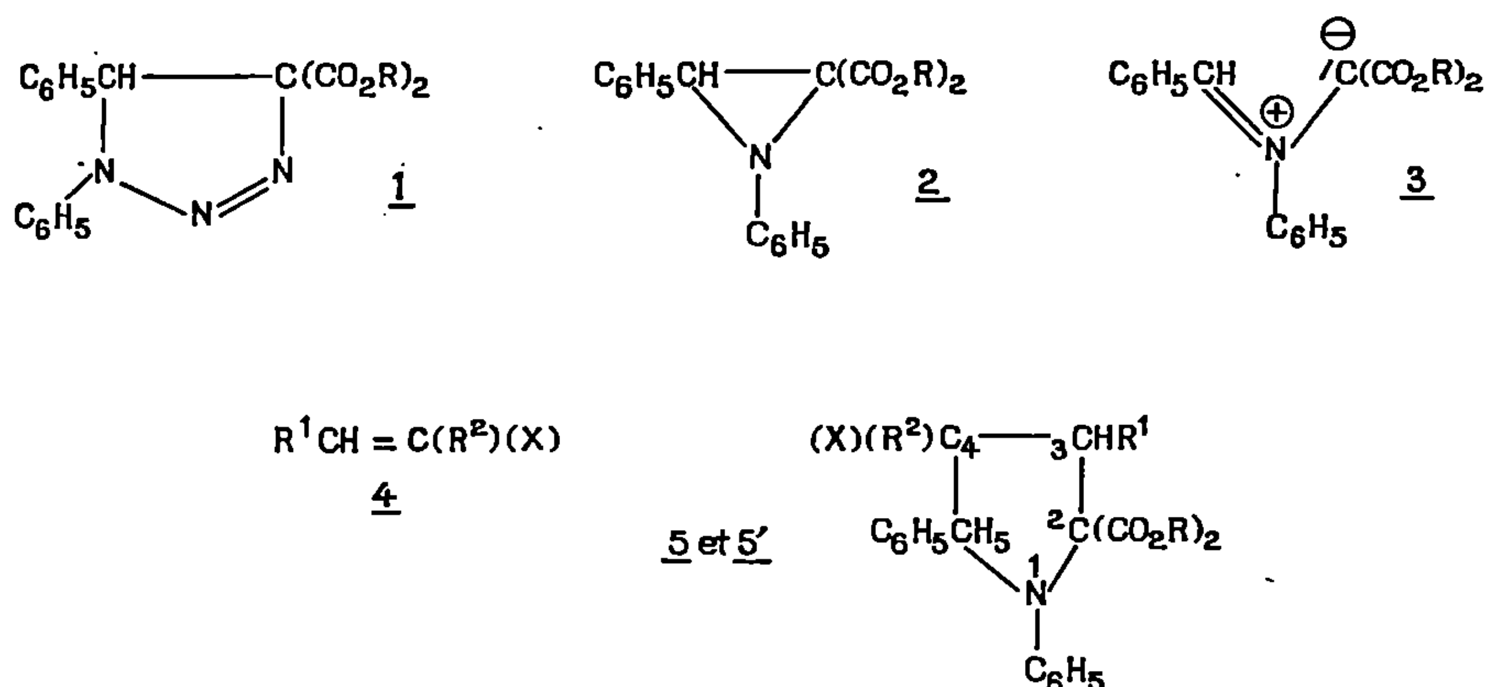
(1) M. KERFANTO et F. VENIEN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5535.
(2) F. VENIEN, *Thèse de 3e cycle*, Rennes, juin 1967.
(3) F. VENIEN, A. BRAULT et M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1650.
(4) F. VENIEN, A. BRAULT et M. KERFANTO, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1269.

(Service des Recherches de l'École Nationale Supérieure de Chimie, avenue du Général-Leclerc, 35-Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition d'une aziridine génératrice d'ylure d'azométhine, à divers esters, cétones et nitriles α-éthyléniques.* Note (*) de MM. **Fernand Texier**, **José Jaz** et **Robert Carrié**, transmise par M. Henri Normant.

L'ylure d'azométhine résultant de l'ouverture de la diphényl-1.3 méthoxy ou éthoxycarbonyl-2.2 aziridine s'additionne aux esters, cétones et nitriles α-éthyléniques et conduit, suivant le dipolarophile étudié, à une pyrrolidine unique ou à deux pyrrolidines épimères. La R.M.N. permet de discuter la stéréochimie de cette addition.

Dans un travail antérieur [(1), (2)], il a été montré que la thermolyse de la triazoline 1 donne exclusivement l'aziridine 2. L'ylure d'azométhine 3 qui résulte de l'ouverture thermique de l'aziridine, s'additionne aux oléfines 4 portant une seule substitution activante X sur le même carbone, et conduit, suivant le cas, à une pyrrolidine 5 ou à deux pyrrolidines épimères 5 et 5' différant par la configuration relative des carbones 4 et 5. Les caractéristiques des diverses pyrrolidines obtenues figurent au tableau.



1. Le spectre R. M. N. des pyrrolidines 5 *f* et 5 *g* obtenues à partir de l'acrylate et du méthacrylate de méthyle confirme l'orientation attendue [(1), (2)] de l'addition de l'ylure d'azométhine 3. Par exemple, le proton cyclique de 5 *g* lié au carbone 5 (H_{C_5}) apparaît au singulet alors que les protons cycliques géminés (H_{C_3}) donnent un système AB (J_{AB} = 12 Hz).

2. La configuration relative des carbones 3 et 4 de la pyrrolidine 5 résultant de l'addition de l'ylure d'azométhine 3 à l'anhydride maléique est nécessairement fixée. Les constantes de couplage sont relativement classiques, $J_{H_{C_3}H_{C_4}}$ (*cis*) = 10,5 Hz, $J_{H_{C_4}H_{C_5}}$ vraisemblablement *trans* : 4,5 Hz [littérature (3), J : *cis*, 8 à 10 Hz; *trans*, 1 à 3 Hz]. L'ouverture du cycle

TABLEAU I. — *Pyrrolidines 5 et 5′.*

N°.	R^1.	R^2.	X.	Structure de l'éthylénique : R^1 par rapport à X.	Durée de la réaction (jours).	F (°C).	Rdt %.	R.M.N. [$CDCl_3$, δ(10^{-6})/TMS]. δ_{H_3}.	δ_{H_4}.	δ_{H_5}.	$J_{H_{C_3}H_{C_4}}$ (Hz).	$J_{H_{C_4}H_{C_5}}$ (Hz).
5 *a* [b]	CN	H	CN	*Trans*	3 [c]	146	70	4,00	[d]	5,28	12,5	7,5
5 *b*	CN	H	CN	»	3 [c]	198-199	80	4,00	4,34	5,26	11,5	7,8
5 *c*	CO_2CH_3	H	CO_2CH_3	*Cis*	3	146	50	4,22	3,27	5,73	7,0	7,0
5 *d* }	CO_2CH_3	H	CO_2CH_3	*Trans*	3	175-176	95 { 64 [i]	4,35	3,93	5,24	12,5	9,0
5′ *d* }						126	36	4,21	3,32	5,08	12,3	9,5
5 *e*	H	H	CN	–	3	206-207	78	[e]	[e]	5,25	[e]	7,8
5 *f*	H	H	CO_2CH_3	–	2	145	57	3,02-2,69	3,68	5,26	11,0-7,0	8,8
5 *g* [f]	H	CH_3	CO_2CH_3	–	3	110-111	40	3,22-2,69	–	4,85	–	–
5 *h*	C_6H_5	H	CO_2CH_3	*Trans*	3	148	45	4,66	4,42	5,41	12,7	9,9
5 *i* }	C_6H_5	H	CO_2CH_3	*Cis*	7	221	70 { 81 [i]	4,54	3,80	5,96	7,9	9,5
5′ *i* }						[j]	19	4,17	3,70	5,94	6,7	10,4
5 *j* [h]	C_6H_5	H	CN	*Trans*	5	230	95	4,36	4,72	5,45	13,7	9,6
5 *k* }	C_6H_5	H	CN	*Cis*	5	132 (mélange)	64 { 50 [i]	4,40	3,70	5,60	6,9	7,9
5′ *k* }							50	4,41	3,70	5,62	7,1	10,3
5 *l*	C_6H_5	H	$COCH_3$	*Trans*	4	212	62	4,72	4,49	5,45	13,5	9,0
5 *m*	C_6H_5	H	COC_6H_5	»	4	202	60	4,98	[g]	5,60	12,2	[g]
5 *n*	3 + anhydride maléique			*Cis*	4	145	53	4,34	3,68	5,44	10,5	4,5

([a]) Les spectres de R.M.N. ont été enregistrés à 100 MHz.

([b]) R = C_2H_5. Pour les autres pyrrolidines, R = CH_3.

([c]) Manipulations qui ne sont pas effectuées sous atmosphère d'azote.

([d]) Le signal correspondant au H_{C_4} est masqué par les méthylènes des esters éthyliques.

([e]) Les signaux des protons H_{C_3} apparaissent vers δ = 3.10^{-6}, celui de H_{C_4} vers 3,7.10^{-6}. La faible solubilité de ce composé n'a pas permis de réaliser un découplage de spin.

([f]) Le méthacrylate n'est pas stabilisé, la réaction est faite dans les proportions molaires 4 méthacrylate/1 ylure d'azométhine.

([g]) Les signaux correspondants aux H_{C_4} et H_{C_5} apparaissent en multiplet vers δ = 5,6.10^{-6}. Le découplage de spin n'a pas été réalisé.

([h]) Spectre enregistré dans le DMSO.

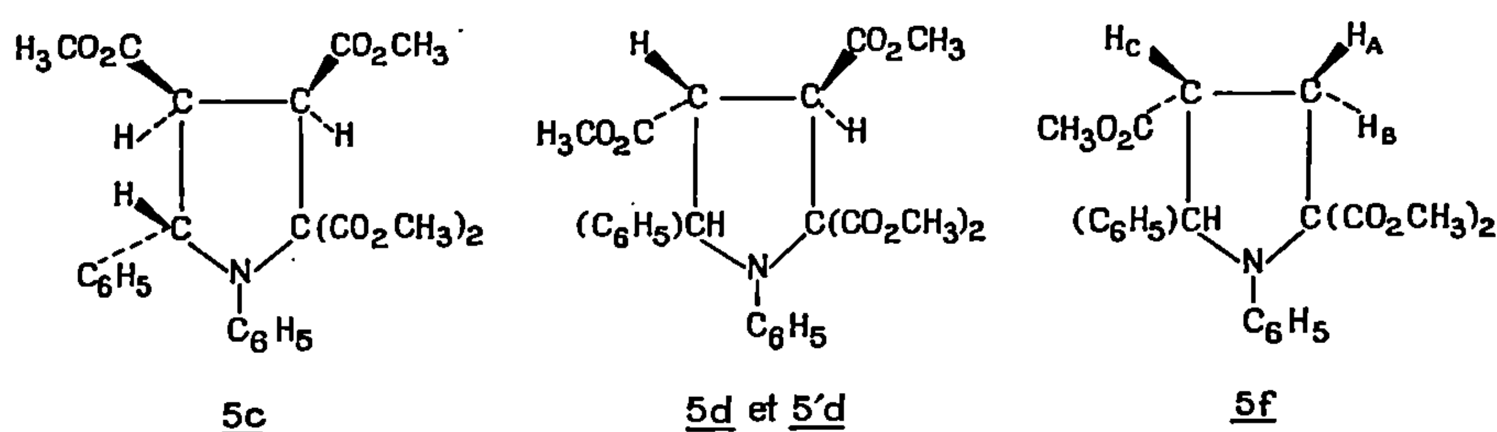
([i]) % relatif des deux épimères.

([j]) Le deuxième épimère a été caractérisé uniquement en R. M. N.

anhydride à l'aide d'une solution aqueuse de bicarbonate de sodium, suivie d'une estérification par le diazométhane, donne la pyrrolidine 5 *c*. L'addition de l'ylure 3 au maléate de méthyle permet d'obtenir la même pyrrolidine, $J_{H_{C_3}H_{C_4}}$ (*cis*) = 7 Hz. Le fumarate de méthyle conduit au mélange des pyrrolidines 5 *d* et 5′ *d*, les constantes de couplage $J_{H_{C_3}H_{C_4}}$ nettement différentes (12,5 et 12,3 Hz) indiquent une position *trans* des protons H_{C_3} et H_{C_4}. Il a été vérifié que 5 *d* ne s'épimérise ni dans les conditions de l'ouverture du cycle anhydride de 5 *n*, ni en présence de pipéridine. En outre, la pyrrolidine 5 *c* est transformée quantitativement en 5′*d* sous l'action de la pipéridine. Ces observations indiquent :

a. que l'addition du dipôle 1,3 au composé éthylénique 4 est bien l'addition *cis* attendue [5];

b. les pyrrolidines 5 *d* et 5′ *d* sont simultanément formées avec le fumarate de méthyle. Elles résultent d'une approche différente de l'oléfine par le dipôle et non de l'épimérisation ultérieure de l'une d'entre elles.



L'étude du spectre de R. M. N. de 5 *f* montre que $J_{H_A H_B}$ = 12,2 Hz comme attendu. Si l'on admet que le proton H_B, en *cis* du groupement ester porté par le carbone 4 est plus déblindé que H_A, il est possible, dans ces conditions, de déterminer $J_{H_A H_C}$ = 7,0 Hz et $J_{H_B H_C}$ = 11,5 Hz. Cette observation confirme l'attribution des constantes de couplage des protons cycliques des pyrrolidines 5 *c*, 5 *d* et 5′*d*. Les valeurs des constantes de couplage observées sont en général très différentes de celles rencontrées dans la littérature [3]. Cependant, Woller et Cromwell [4] signalent une valeur $J_{H_{C_3}H_{C_4}}$ = 11,5 Hz pour la pyrrolidine résultant de l'addition de la cyclohexyl-1, parabiphényl-2 méthoxy-carbonyl-3, aziridine au fumarate de méthyle.

D'une manière générale $J_{H_{C_3}H_{C_4}}$ des pyrrolidines 5 dépend de la configuration de l'oléfine de départ. Pour une configuration *cis* $J_{H_{C_3}H_{C_4}}$ est voisin de 7 Hz, lorsque l'oléfine est *trans*, la constante de couplage est de l'ordre de 12 Hz. L'addition de l'ylure d'azométhine au composé éthylénique est donc bien *cis* comme on pouvait l'attendre d'une cycloaddition dipolaire 1,3 [5].

Les valeurs élevées des constantes de couplage et les variations importantes des déplacements chimiques lorsque la configuration relative des carbones 3 et 4 des pyrrolidines 5 est modifiée indiquent l'existence de conformations privilégiées résultant des interactions entre les divers substituants polaires du cycle. Ces résultats seront discutés dans une publication ultérieure.

(*) Séance du 8 septembre 1969.

(1) F. TEXIER et R. CARRIÉ, *Tetrahedron-Letters*, 10, 1969, p. 823.

(2) F. TEXIER et R. CARRIÉ, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1396.

(3) (*a*) H. HEINE, R. PEAVY et A. DURBETAKI, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 3924; (*b*) R. HUISGEN, W. SCHEER, G. SZEIMIES et H. HUBER, *Tetrahedron Letters*, 4, 1966, p. 397.

(4) P. B. WOLLER et N. H. CROMWELL, *J. Heterocyclic Chemistry*, 5, 1968, p. 579.

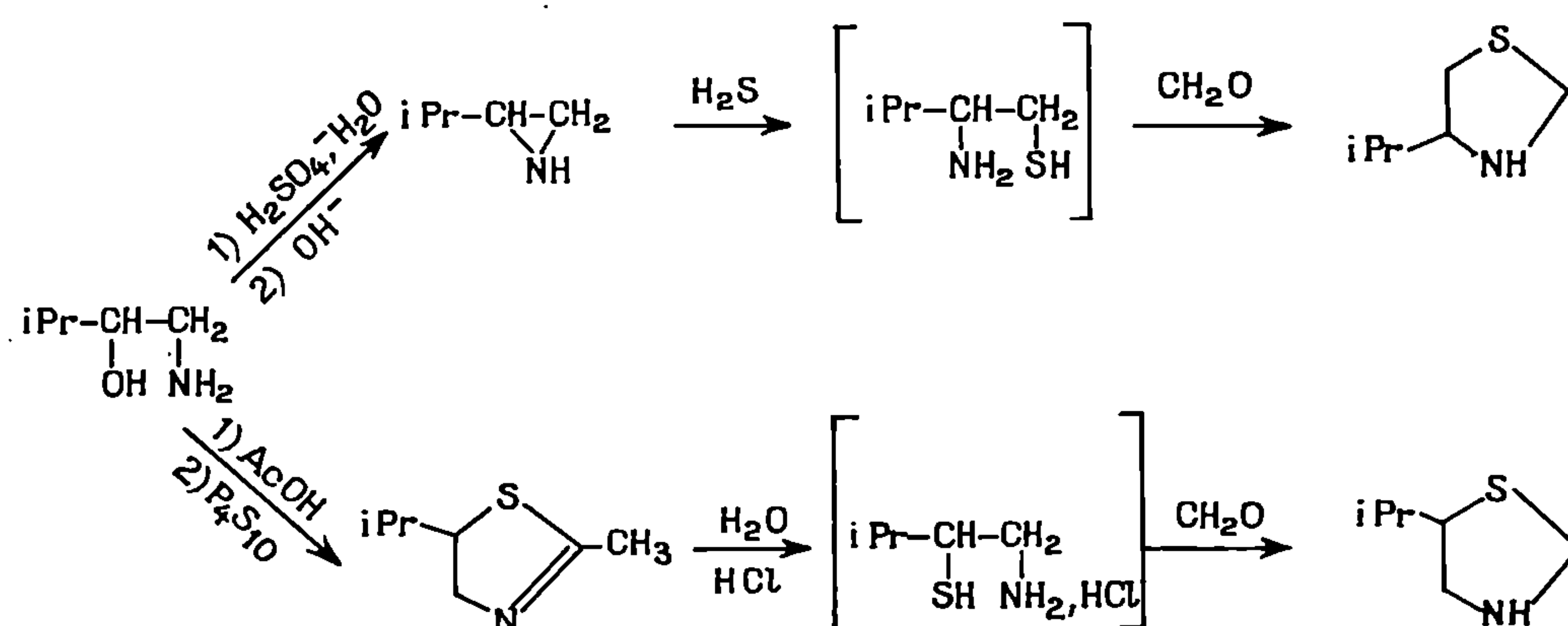
(5) R. HUISGEN, *Angew. Chem.* (Inter. Edit.), 2, 1963, p. 565 et 633.

(F. T. et R. C. : *Groupe de Recherches de Physicochimie structurale, Faculté des Sciences*, B.P. n° 25 A, 35-*Rennes, Ille-et-Vilaine;*
J. J. : *École Nationale Polytechnique de l'Université d'Alger, El-Harrach, Alger*, 10e, *Algérie.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation des isopropyl-4 et 5 thiazolidines. Analyse du spectre de résonance magnétique nucléaire de ces composés.* Note (*) de M. **Jean-Louis Larice**, Mlle **Thérèse Torrese** et M. **Jean Roggero**, transmise par M. Max Mousseron.

Ces deux thiazolidines isomères ont été préparées par cyclisation avec le formol des aminothiols convenables qui sont l'amino-2 méthyl-3 butanethiol-1 pour le dérivé isopropyl-4 et l'amino-1 méthyl-3 butanethiol-2 pour l'isopropyl-5.

Le produit de départ nécessaire à l'obtention de ces deux aminothiols est l'amino-1 méthyl-3 butanol-2 qui a été préparé en plusieurs étapes à partir d'alcool isoamylique ([1]).



Les données concernant la synthèse des composés intermédiaires et des thioazolidines sont rassemblées ci-dessous.

Tableau I.

	i-Pr-2 aziridine.	Me-2 *i*-Pr-5 Δ-2-thiazoline.	*i*-Pr-4 et 5 thiazolidines.
Synthèse selon........	Wenker ([2])	Wenker ([5])	–
Mode opératoire.......	Bergmann ([3])	Handrick ([6])	Larice [([7]), ([8])]
Rendements (%)......	58 $É_{760}$ 97-98° ; Litt. : $É_{760}$ 98° ([4])	42	30 (*i*-Pr-4) ; 53 (*i*-Pr-5)

Propriétés physiques et analyses des composés nouveaux (tableau II).

Spectres de R. M. N. — Le tableau III résume les caractéristiques des spectres de R. M. N. des deux thiazolidines isomères. (Appareil « Varian »

TABLEAU II.

	Me-2 *i*-Pr-5 Δ-2-thiazoline.	*i*-Pr-4 thiazoline.	*i*-Pr-4 thiazoline.
É (°C/mm Hg)	77-78/15	–	–
F (°C) (chlorhydrate)	–	150	149
n_D^{25}	1,4860	1,5048	1,5093
	$C_7H_{13}NS$.	Chlorhydrate : $C_6N_{13}NS$, HCl.	
C % Calc	58,69	42,97	42,97
C % Tr	58,82	42,97	42,79
H % Calc	9,14	8,41	8,41
H % Tr	9,98	8,40	8,29
N % Calc	9,77	8,35	8,35
N % Tr	9,73	8,30	8,26
Spectre infrarouge (film) (cm^{-1}) Bandes caract.	1640	–	–
	1150	1115	1105
	1060	940	915
	915	800	820
	610	660	680

TABLEAU III.

	i-Pr-4 thiazolidine.	*i*-Pr-5 thiazolidine.
H-2	Système AB à $4,03.10^{-6}$; $\Delta\nu_{AB} = 18$ Hz, $J_{AB} = 10$ Hz	Système A_2, Δν entre les protons géminés non mesurable. $\delta_r = 3,95.10^{-6}$
H-4	$\delta = 2,62$; $J_{H\text{-}4, H\text{-}5} = 6,5$ Hz, $J_{H\text{-}4, H'\text{-}5} = 8,5$ Hz	$\delta_{H4} = 2,65$, $\delta_{H'4} = 3,09$; $J_{H\text{-}4, H'\text{-}4} = 12,3$ Hz
H-5	$\delta_{H5} = 2,90$, $\delta_{H'\text{-}5} = 2,29$; $J_{H\text{-}5, H'\text{-}5} = 8,5$ Hz	$\delta = 3,04$; $J_{H\text{-}5, H'\text{-}4} = 6,3$ Hz, $J_{H\text{-}5, H'\text{-}4} = 6,5$ Hz
$H_{i\text{-}Pr}$	$\delta = 1,65$; $J_{H, i\text{-}Pr, H\text{-}4} = 6,5$ Hz	$\delta = 1,57$; $J_{H, i\text{-}Pr, H\text{-}5} = 8,1$ Hz
$(CH_3)_2C$	$\delta = 0,98$ et $1,04$; $J_{H, Hi\text{-}pr} = 6$ Hz	$\delta = 0,94$ et $0,97$; $J_{H, Hi\text{-}Pr} = 6$ Hz

HA 100, solution CCl_4. Les glissements sont exprimés en parties par million par rapport au TMS. Les constantes de couplage sont données en valeur absolue.)

Le spectre donné par l'isopropyl-4 thiazolidine est facilement interprétable. En effet, la différence de glissement entre les trois protons des positions 4 et 5 est telle que le spectre est sensiblement du premier ordre.

Il n'en est pas de même dons le cas de l'isopropyl-5 thiazolidine où les protons en 4 et en 5 forment un système du type ABX perturbé par le proton isopropylique. La valeur des glissements et des constantes de

couplage concernant ces protons ont été déterminés par un calcul itératif selon la méthode de Swallen et Reilly ([9]), programmée sur ordinateur « CAB » 500.

(*) Séance du 28 juillet 1969.
([1]) T. TORRESE, *Diplôme d'Études supérieures*, Marseille, 1968.
([2]) H. WENKER, J. *Amer. Chem. soc.*, 57, 1935, p. 2328.
([3]) E. D. BERGMANN et A. KALUSZYNER, *Rec. Trav. chim.*, 78, 1959, p. 289.
([4]) R. A. BAFFORD, Communication personnelle.
([5]) H. WENKER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 57, 1935, p. 1079.
([6]) G. R. HANDRICK, E. R. ATKINSON, F. E. GRANCHELLI et R. J. BRUNI, *J. Med. Chem.*, 8, 1965, p. 762.
([7]) J.-L. LARICE, *Diplôme d'Études supérieures*, Marseille, 1965.
([8]) J.-L. LARICE, J. ROGGERO et J. METZGER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 3637.
([9]) J. D. SWALLEN et C. A. REILLY, *J. chem. Phys.*, 37, 1962, p. 21.

(*Collège Scientifique Universitaire,*
33, *rue Louis-Pasteur,*
84 - *Avignon, Vaucluse*
et *Laboratoire*
associé au C. N. R. S., n° 126,
Structure et Réactivité
en Chimie hétérocyclique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Dispersion rotatoire des halogéno-3 décalones-2 trans* (+). *Mise en évidence d'une solvatation spécifique du fluor en configuration axiale.* Note (*) de MM. **Louis Mion**, **André Casadevall** et Mme **Eliette Casadevall**, transmise par M. Max Mousseron.

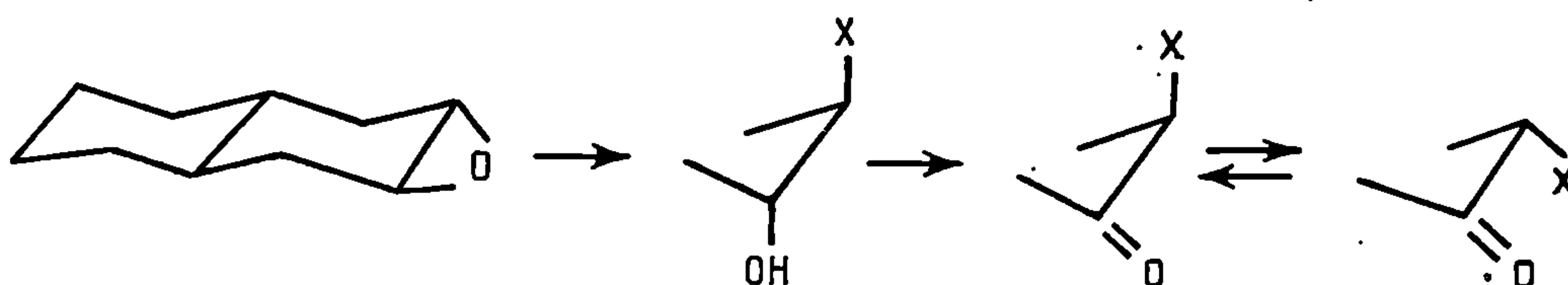
Les courbes de dispersion rotatoire des bromo, chloro et fluoro-3 décalones-2 *trans* épimères ont été enregistrées dans le tétrachlorure de carbone et l'acide acétique. L'inversion d'effet Cotton observée pour la cétone à fluor axial en passant du premier au second de ces solvants a été interprétée comme due à une solvatation de la molécule au niveau de l'atome de fluor. La différence de comportement entre les cétones à fluor axial et équatorial vis-à-vis de la solvatation est un argument supplémentaire en faveur de l'hypothèse d'une interaction entre orbitales des atomes de fluor en position équatoriale et d'oxygène du carbonyle.

Le développement de la dispersion optique rotatoire et du dichroïsme circulaire dans les études structurales en Chimie organique a provoqué de nombreux travaux consacrés à l'élaboraiton de modèles théoriques devant permettre de prévoir le signe et l'intensité de l'effet Cotton pour une structure donnée ([1]).

La plupart de ces modèles font intervenir plus ou moins explicitement la polarisabilité des atomes ou groupements au voisinage du centre d'asymétrie. Ainsi a-t-on pu expliquer le comportement apparemment aberrant vis-à-vis des autres halogènes d'un fluor axial en α du barbonyle d'une cyclanone.

Nous rapportons ici un nouvel exemple de ce comportement ainsi que celui d'un effet de solvant particulièrement important pour un composé de structure rigide.

Les bromo, chloro et fluoro-3 décalones-2 *trans* (+) axiales et équatoriales ont été synthétisées, à partir de l'époxy-2.3 décaline *trans* (+) dont nous avons décrit précédemment le dédoublement ([2]), selon le processus utilisé pour les produits racémiques ([3]).



Les courbes de dispersion rotatoire de ces cétones ont été enregistrées successivement dans deux solvants, le tétrachlorure de carbone et l'acide

acétique, et comparées à celles de la décalone-2 *trans* (+) [2] prises dans les mêmes conditions (tableau).

Comme le montre le tableau suivant les bromo et chloro-3 décalones-2 *trans* (+) se comportent d'une façon tout à fait habituelle : les épimères axiaux présentent des effets Cotton positifs d'amplitudes beaucoup plus fortes que les épimères équatoriaux et que la décalone-2 *trans* (+)

TABLEAU.

		Pic.		Trou.			
		Φ.	λ(nm).	Φ.	λ(nm).	*a*.	λ_0(nm).
Décalone-2 *trans*	CCl_4....	+ 2 923°	318	— 3 210°	273	+ 61,3	297
	AcOH...	+ 2 868	304	— 3 887	262	+ 67,5	287
Bromo-3 (*e*) » »	CCl_4....	+ 3 594	317	— 4 359	270	+ 79,5	296
	AcOH...	+ 4 105	310	— 5 583	263	+ 96,8	290
Chloro-3 (*e*) » »	CCl_4....	+ 3 381	316	— 4 206	270	+ 75,8	295
	AcOH...	+ 3 870	304	— 4 383	263	+ 82,5	288
Fluoro-3 (*e*) » »	CCl_4....	+ 4 420	316	— 4 740	271	+ 91,6	296
	AcOH...	+ 4 590	304	— 5 440	263	+100,3	288
Bromo-3 (*a*) » »	CCl_4....	+11 550	335	—12 204	285	+237,5	313
	AcOH...	+11 693	330	—14 149	280	+258,4	308
Chloro-3 (*a*) » »	CCl_4....	+12 175	330	—10 879	281	+230,5	307
	AcOH...	+11 156	325	—10 491	278	+216,4	302
Fluoro-3 (*a*) » »	CCl_4....	+ 1 122	278	— 298	321	— 14,2	310
	AcOH...	+ 425	312	+ 14	269	+ 4,1	–

elle-même, dont les effets Cotton sont d'amplitudes voisines. Ceci est en accord avec la règle de l'octant [3]. D'autre part, quand on passe du tétrachlorure de carbone à l'acide acétique on n'observe qu'un déplacement de la courbe de dispersion rotatoire vers les faibles longueurs d'onde, du à un effet de solvant tout à fait classique [4].

Par contre, dans le cas des cétones fluorées, si l'épimère équatorial se comporte normalement comme les composés halogénés de même configuration, il n'en est pas de même pour l'isomère axial qui se révèle très sensible au changement de solvant.

Dans le tétrachlorure de carbone on observe un effet Cotton négatif d'amplitude faible. Des cas semblables ont déjà été signalés [5]. Selon Brewster [6] cette inversion est due à la faible polarisabilité du fluor. La polarisabilité du fluor étant plus faible que celle de l'hydrogène, l'ordre d'importance des substituants au niveau du carbone asymétrique est inversé par rapport aux cas précédents (X = Cl ou Br) ce qui conduit à prévoir un effet Cotton négatif.

Plus surprenante est l'inversion de signe observée lorsqu'on passe du tétrachlorure à l'acide acétique : dans ce dernier cas on obtient une courbe à effet Cotton positif.

L'influence du solvant sur l'effet Cotton a été étudiée par plusieurs auteurs [7]. Dans le cas de molécules mobiles, pour lesquelles il peut exister un équilibre conformationnel, les changements observés, qui peuvent être importants, quand on passe d'un solvant à un autre ont été attribués au déplacement de l'équilibre en faveur de l'une ou l'autre des conformations possibles. Dans le cas de structure rigide, les effets de solvant ont été interprétés comme dus à des phénomènes de solvatation.

Dans le cas présent nous avons vérifié par étude des spectres de R. M. N. qu'il n'y avait pas de modification notable de conformatino de la fluoro-3 (*a*) décalone-2 *trans*(+) en passant d'un solvant non polaire (CCl_4) à un solvant polaire (ΦNO_2) ou hydroxylé (AcOH) : en effet, la largeur à mi-hauteur du signal du proton porté par le même carbone que le fluor reste inchangé dans ces différents solvants (5 Hz) [8].

Ceci nous conduit à attribuer l'inversion de signe de l'effet Cotton observée à une solvatation importante de la molécule au niveau de l'atome de fluor, étant donnée la grande tendance du fluor à donner des associations par liaison hydrogène. Ceci est à rapprocher d'ailleurs du fait que la fluoro cétone axiale cristallise très facilement avec une molécule d'eau, à la différence de la cétone à fluor équatorial [2].

Cette différence de comportement vis-à-vis de la solvatation entre les épimères axial et équatorial de la fluoro-3 décalones-2 *trans* constitue un argument supplémentaire en faveur de l'hypothèse d'une interaction entre orbitales du fluor et de l'oxygène du carbonyle que nous avons été amenés à proposer pour rendre compte des équilibres d'épimérisation de ces cétones [9]. L'atome de fluor de l'isomère équatorial engagé dans une « association » intramoléculaire ne serait pas disponible comme dans l'isomère axial pour s'associer avec les molécules de solvant.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) J. H. Brewster, *Topics in stereochemistry*, N. L. Allinger et E. Eliel, Intersciences Publishers, New York, 1967, p. 1.

(2) L. Mion, A. Casadevall et E. Casadevall, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2950.

(3) C. Djerassi, *Optical rotatory dispersion*, Mc Graw Hill Book Company, New York, 1960, p. 178.

(4) P. Crabbe, *Optical rotatory dispersion and circular dichroism in Organic Chemistry*, Holden Day, San Francisco, 1965, p. 27.

(5) (*a*) C. Djerassi et W. Klyne, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 1506; (*b*) C. Djerassi, J. Osiechi, R. Riniker et B. Riniker, *Ibid.*, 80, 1958, p. 1216.

(6) J. H. Brewster, *Tetrahedron*, 13, 1961, p. 106.

(7) (*a*) C. COULOMBEAU et A. RASSAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3752; (*b*) C. DJERASSI, L. E. GELLER et E. J. EISENBAUM, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1.
(8) J. M. LEHN et G. OURISSON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 1116.
(9) L. MION, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim. Fr.* (à paraître).

(*Laboratoire associé au C. N. R. S.,*
n° 82,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34 - *Montpellier,*
Hérault.)



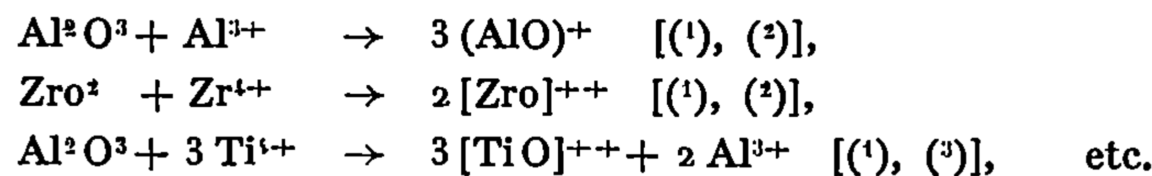
NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Détermination cryométrique de la solvatation, de la nature complète réelle des particules oxymétalliques dissoutes en milieu solvant halogène igné.* Note (*) de M. **Georges Petit** et Mlle **Christiane Bourlange**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la solvatation des particules oxymétalliques se trouvant dans un solvant igné, par exemple halogéné, est importante à poursuivre puisqu'elle nous révèle alors les structures complexes réelles de ces particules, dans de nombreux cas fondamentaux de la chimie des sels fondus.

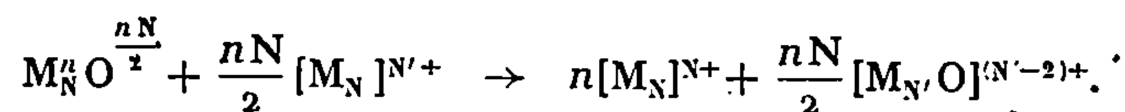
Un ensemble de numérations nous donnant, comme nous allons le montrer, une image complète de la réaction chimique qui se réalise lors de la préparation de solutions ou de mélanges les plus divers.

Ces particules oxymétalliques (ou thiométalliques, etc.) se forment en effet. Nous avons par exemple : *a*. $Cr^2O^3 \rightarrow [CrO^2]^- + [CrO]^+$ dans FK; *b*. $La^2O^3 \rightarrow 2(LaO)^+ + O^=$ dans FNa ([2b]) :



$$Al^2O^3 + Al^{3+} \rightarrow 3\,(AlO)^+ \quad [(^1),\ (^2)],$$
$$ZrO^2 + Zr^{4+} \rightarrow 2\,[ZrO]^{++} \quad [(^1),\ (^2)],$$
$$Al^2O^3 + 3\,Ti^{4+} \rightarrow 3\,[TiO]^{++} + 2\,Al^{3+} \quad [(^1),\ (^3)], \qquad \text{etc.}$$

La connaissance de ces réactions fondamentales « primaires », qui peut s'effectuer par cryométrie, doit être complétée par l'étude des solvatations des tronçons qui se forment. Très généralement pour une réaction primaire s'écrivant par exemple dans l'action d'un ion $(M_{N'})^{N'+}$ sur un oxyde du métal M_N (N et N' = valences) :

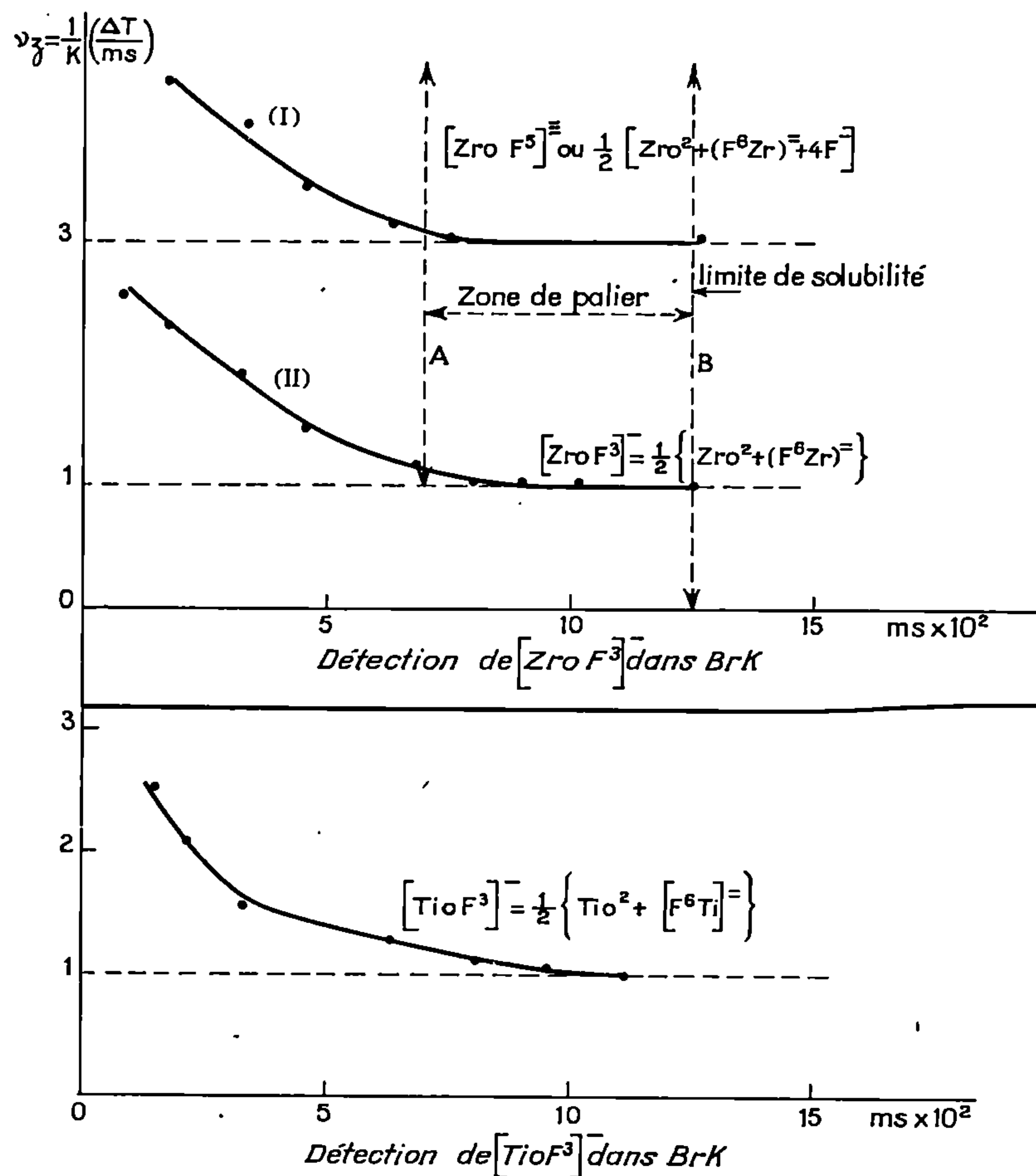


$$M_N^n O^{\frac{nN}{2}} + \frac{nN}{2}[M_N]^{N'+} \rightarrow n[M_N]^{N+} + \frac{nN}{2}[M_{N'}O]^{(N'-2)+}.$$

Nous devons pour écrire la relation globale réelle connaître les formes de solvatation $[M_N X^y]^{(y-N)-}$ et $[M_{N'} O X^x]^{(x+2-N')-}$ qui se forment à partir de ces deux tronçons.

Nous devons donc nous livrer systématiquement aux trois études cryométriques des trois réactions suivantes :

a. *Réaction primaire fondamentale* du type *a* et *b* déjà faite par nous [(1), (2), (3)] dans l'étude de la réaction chimique.



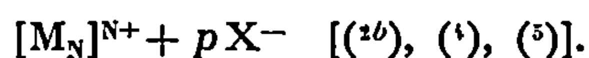
Détection cryométrique de la forme $[ZrOF^3]^-$ (*idem* pour $TiOF^3$).

(*a*) Le mélange (1/2) $[ZrO^2 + F^6ZrK^2 + 4\ FK]$ identique à $[ZrOF^5]\ K^3$ donne la courbe I ($\nu_s = 3$ dans la zone AB). Il se comporte donc comme $[ZrOF^3]^- + 2\,F^-$.

(*b*) La courbe (II) $\nu'_s = \nu_s - 2$ correspond donc à $[ZrOF^3]^-$. Nous pouvons soupçonner l'existence de $ZrOF^2$ assez stable. ($ZrOF^2 + F^-$ donne 2 particules environ à la limite de dilution.

Détection cryométrique de la forme $[ZrF^4]^0$ [*voir* publication [4]]. Elle a été effectuée dans ClNa (F 800°C). Il y a malheureusement dans notre cas une syncristallisation dans BrK.

b. Réaction de solvatation de l'ion métallique par étude du système



$[M_N]^{N+} + pX^-$ [[2b], [4], [5]].

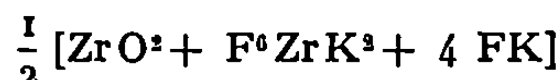
Pour de nombreux ions Al^{3+}, Zr^{4+}, Ti^{4+} la forme tétracoordonnée est la plus stable.

c. Réaction de solvatation de l'ion oxymétallique : Détermination de *x*.

Nous avons pris comme premier exemple la solvatation de l'ion $[ZrO]^{2+}$ qui va donner $[ZrOF^x]^{(x-2)-}$.

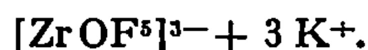
Le principe de cette recherche consiste à analyser cryométriquement la solution d'un complexe plus fluoré dans un solvant halogéné non fluoré (de telle sorte que l'ion fluor soit cryométriquement décelable).

Pratiquement nous avons étudié le comportement du mélange



$$\frac{1}{2}[ZrO^2 + F^6ZrK^2 + 4\,FK]$$

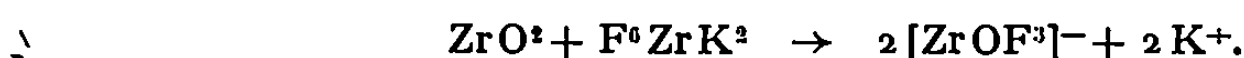
identique à l'ensemble *théorique*, concevable



$$[ZrOF^5]^{3-} + 3\,K^+.$$

Le mélange indiqué apportant en effet en solution tous les constituants de cette molécule théorique.

L'expérience montre que la courbe cryométrique $\nu_z = f(m_s)$ (ν_z, nombre de particules dissoutes étrangères au solvant; m_s étant la molarité) tombe de 4,5 environ à un palier pour trois particules. $[ZrO]^{++}$ n'étant pas clivé ([1]) celles-ci ne peuvent être que $[ZrOF^3]^- + 2F^-$. Le ν_z de $[ZrOF^3]^-$ évolue donc jusqu'à un palier égal à l'unité. Nous avons montré que cette particule ne peut correspondre qu'à la forme $[ZrOF^3]^-$ seule. Ainsi la relation donnant la réaction de ZrO^2 avec F^6ZrK^2 s'écrira



$$ZrO^2 + F^6ZrK^2 \rightarrow 2\,[ZrOF^3]^- + 2\,K^+.$$

En outre, nous pouvons donc dire que la réaction de tout oxyde clivé dans un fluozirconate s'écrira par exemple en tenant compte de la solvatation propre de l'ion métallique $[M_N]^{N+}$,



$$M_N^2O^3 + 3\,[F^6Zr]^{=} \rightarrow 3\,[ZrOF^3]^- + 2\,[F^4M_N]^- + F^-,$$

en admettant, ce qui est le cas le plus fréquent, que la forme tétracoordonnée est la forme de solvatation de l'ion $[M_N]^{N+}$ en milieu fluoré.

Étude de $[TiOF^x]^{(x+2-4)-}$: Par une généralisation facile, compte tenu des électroaffinités et des rayons des ions métalliques, on pouvait raisonnablement penser qu'il en était de même pour les ions Ti^{4+}.

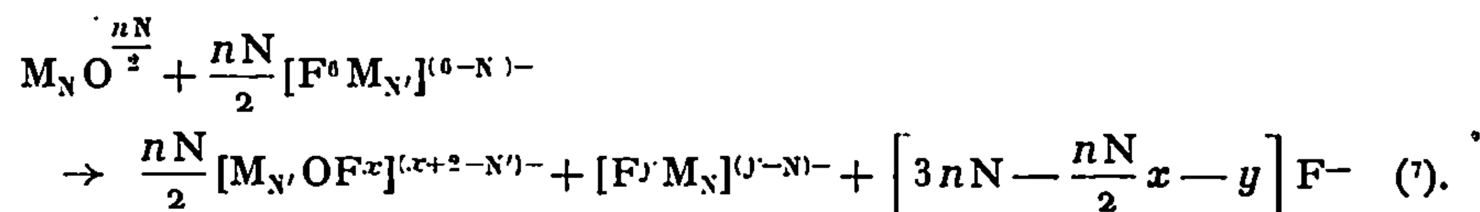
Une étude parallèle du mélange dissous conduit à des résultats analogues, nous détectons $[TiOF^3]^-$. Ce résultat est sans doute très généralisable ([6]).

Ainsi dans BrK utilisé comme solvant nous aurons pour la solution de ZrO^2 et du fluotitanate de potassium en excès la réaction



$$ZrO^2 + 2\,F^6TiK^2 \rightarrow 2\,[TiOF^3]^- + [F^4Zr]^0 + 2\,F^- + 4\,K^+.$$

Très généralement nous aurons (en omettant les ions alcalins ici inutiles) pour un oxyde d'un métal de valeur N dissous avec un fluométallate d'un métal de valence N',



$$M_N O^{\frac{nN}{2}} + \frac{nN}{2}[F^6M_{N'}]^{(6-N')-}$$
$$\rightarrow \frac{nN}{2}[M_{N'}OF^x]^{(x+2-N')-} + [F^yM_N]^{(y-N)-} + \left[3nN - \frac{nN}{2}x - y\right]F^- \quad ([7]).$$

En résumé la connaissance des deux formes solvatées saturées en ions fluor (connaissance de x et y accessible par cryométrie) permet donc

d'écrire la relation globale exacte de la réaction. Cette recherche demande trois analyses cryométriques devant déceler :

a. la coupure de l'oxyde dans le fluosel solvant;

b. le comportement du fluorure du métal de l'oxyde, permettant de connaître *y* de la forme saturée $[M_{N_1}F^y]^{(y-N_1)-}$;

c. le comportement du mélange oxyde + fluosel de son métal dans un autre solvant permettant de connaître *x* (forme saturée de $[M_{N_1}OF^x]^{(+2-N_1)-}$).

Naturellement ces réactions de bases ne préjugent pas des dissociations ou des regroupements auxquels elles peuvent donner naissance dans d'autres conditions expérimentales de concentration et de température.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) G. Petit et Mlle Chr. Bourlange, *Revue des Hautes Températures et réfractaires*, n° 2, juin 1969.

(2) G. Petit : (*a*) *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1437; (*b*) *La cryométrie à haute température et ses applications*, Masson, Paris, 1965.

(3) G. Petit et Mlle Chr. Bourlange, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5132.

(4) G. Petit et Mlle Chr. Bourlange, *Comptes rendus*, 237, 1953, p. 457.

(5) G. Petit et Ngo Tuang, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 243.

(6) Il est possible que des traces de substances volatiles s'échappent lors de la dissolution, cependant elles ne sont pas décelables par cryométrie (stabilité dans le temps des dépressions thermiques.)

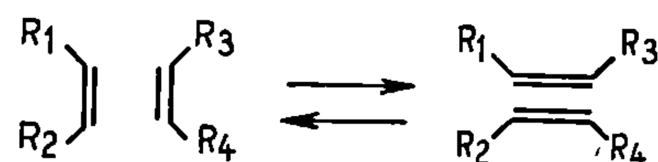
(7) S'il existe un excès d'ions fluor apportés par le fluosel de $M_{N'}$ la relation est valable pour la solution dans ce fluosel ou pour le mélange oxyde + fluosel dans un autre solvant. Si au contraire il n'existe pas, la relation n'est valable qu'en solution. Elle peut se vérifier pour un mélange si l'expérimentateur apporte des ions fluor libres en quantité suffisante.

(*Laboratoire de Physique générale,*
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Transformation des oléfines acycliques par les catalyseurs homogènes et hétérogènes à base de tungstène.* Note (*) de MM. **Jean-Louis Hérisson, Yves Chauvin, Nhu Hung Phung** et **Gilles Lefebvre**, présentée par M. Georges Champetier.

La catalyse de transformation des oléfines par le tungstène présente plusieurs caractéristiques : fondamentalement, elle consiste en l'ouverture de deux systèmes de doubles liaisons π et σ (ou de deux systèmes de triples liaisons π, π et σ); pratiquement elle permet d'accéder à partir d'une oléfine acyclique à n atomes de carbone à deux oléfines à $n + 1$ et $n - 1$ atomes de carbone, ou à partir d'oléfines cycliques à des « polyenamères » de bas ou de haut poids moléculaire; historiquement elle présente le cas unique d'un développement d'abord indépendant puis conjugué entre catalyse hétérogène ([1]) et homogène [([2]), ([3])]; ce dernier aspect explique la très grande rapidité avec laquelle ont été exploitées les possibilités de cette réaction.

Le schéma réactionnel



dans lequel R_1 et R_2 ou R_3 et R_4 peuvent appartenir ou non à une même chaîne hydrocarbonée a été proposé [([3]), ([4])] sur la base de résultats obtenus à l'aide d'oléfines deutérées. Il est couramment admis que, souvent, un catalyseur Ziegler-Natta peut être considéré comme l'association d'un composé d'un métal de transition et d'un acide de Lewis (alkylaluminium), le tout formant globalement un composé à déficience électronique, cause probable de son affinité envers les systèmes riches en électrons (liaison oléfinique). C'est d'autre part un lieu commun d'assimiler le support d'un catalyseur hétérogène à la fois au coordinat environnant l'atome du métal de transition et à l'acide du complexe Ziegler-Natta. Il nous a semblé intéressant de tenter une jonction plus intime entre les deux catalyses dans le cas du tungstène. Nous avons abordé le problème sous trois de ses aspects : degré d'oxydation du tungstène; nature homogène ou hétérogène du mode d'action du composé du tungstène et de l'acide de Lewis; structure et nature de l'oléfine. Nous avons évalué sur du pentène-2, l'activité de divers composés, solubles ou insolubles dans le milieu de réaction et dans lesquels le tungstène se trouve aux degrés

d'oxydation o, 2, 4, 5 et 6 : W métallique, $W(CO)_5P(C_6H_5)_3$, WCl_2, WCl_4, WBr_5, $WOCl_4$, WO_3, associés à des acides de Lewis solubles non réducteurs ($AlCl_3$) ou réducteurs ($AlRCl_2$) ou à des acides de Lewis insolubles (tamis moléculaire). Les résultats (8) figurant dans le tableau I montrent que tous ces systèmes catalysent, à des degrés divers, la dismutation

TABLEAU I.

Dismutation du pentène-2.

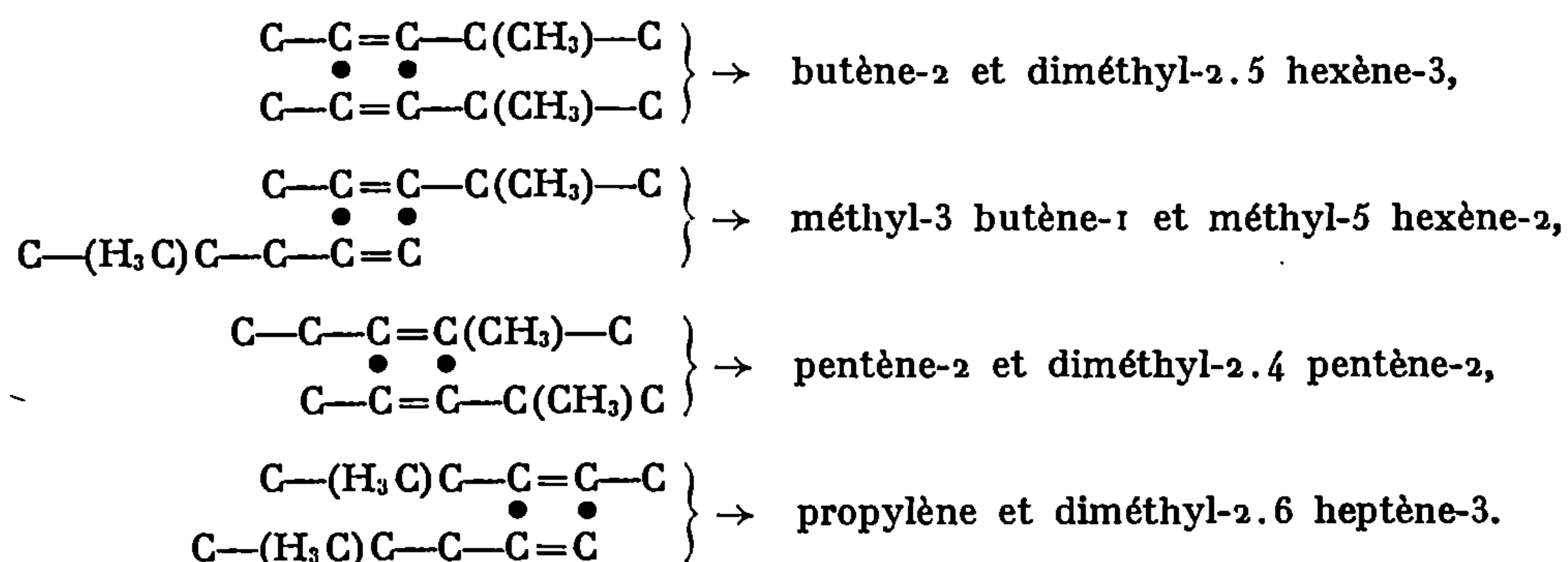
Composé du tungstène.	Composé de l'aluminium.	$\frac{Al}{W}$ (1).	$\frac{Oléfine}{W}$ (1).	D (2).	Durée (h).	Oligomères (% mol).
W métallique.......	$AlCl_3$	2,0	500	6,0	48	30
$W(CO)_5P(C_6H_5)_3$...	(*)	(**)	500	5,0	48	10
$W(CO)_5(C_6H_5)_3P$...	$AlCl_3$	3,0	500	50,0	48	15
WCl_2.............	$AlCl_3$	1,5	100	6,7	200	50
WBr_5.............	$AlCl_3$	2,0	300	2,0	24	50
$WOCl_4$.............	$AlC_2H_5Cl_2$	1,0	1000	54,0	1	0
$WOCl_4$.............	$AlCl_3$	2,0	150	5,0	24	50
$WOCl_4$.............	–	0	230	0,7	24	0
WO_3..............	$AlCl_3$	3,0	230	45,0	24	30

(1) Rapports molaires; (2) conversion en pour-cent molaire.

(*) Tamis moléculaire Y forme NH_4 transformé par chauffage à 550°C.

(**) Tamis : 1000 mg; W : 50 mg.

mais ils favorisent également les isomérisations, et la dismutation croisée des différents isomères formés conduit à une très grande variété d'oléfines, si bien que la nature des produits dépend non seulement du réactif de départ et du système catalytique utilisé mais également du temps de contact, le mélange devenant de plus en plus complexe avec le temps. On observe de plus une oligomérisation parasite de type cationique et une alkylation des hydrocarbures aromatiques éventuellement utilisés comme solvants, réactions difficiles à maîtriser. Exemple : on peut interpréter de la façon suivante les produits issus de la dismutation du méthyl-4 pentène-2 :



La présence d'un acide de Lewis paraît indispensable. Cependant $WOCl_4$, à lui seul, présente une activité qui, bien que faible, n'est pas négligeable; peut-être est-il à même d'assurer lui-même le rôle d'acide. Il faut cependant souligner que les systèmes du type Ziegler, renfermant $AlRCl_2$, sont de

TABLEAU II.

Dismutation d'oléfines par $WOCl_4$ *et* $AlC_2H_5Cl_2$.

Oléfine.	Propylène.	Pentène-1.	Pentène-2.	Heptène-3.	M_4P_2.
Oléfine/W (*)....	2 000	330	1000	700	800
Al/W (*)........	1,5	0,5	1,0	1,0	1,0
Durée (h).......	24	0 h 10 mn	24	48	48
Conversion (*)...	30	33	53	53	31
Oligomérisat (**).	50	33	0	0	25
Composition % molaire....	Éthylène 13	Éthylène 6,3	–	–	–
	Propylène 30	Propylène 4,6	Propylène 0,8	Propylène 0,5	Propylène 1,0
	Butènes 7	Butènes 5,7	Butènes 26,3	Butènes 2,8	Butènes 7,2
	$> C_4^=$ 50 avec maximum en $C_7^=$ et décroissant jusqu'en $C_{25}^=$	Pentènes 33,3	Pentènes 47,0	Pentènes 9,0	M_3B_1 4,1
		Hexènes 5,7	Hexènes 22,1	Hexènes 16,0	Pentène 1,3
		Heptènes 4,6	Heptènes 0,8	Heptènes 46,6	M_2Pentènes 68,7
		Octènes 6,3	–	Octènes 15,5	M_5Hexène-2 5,4
		$> C_8^=$ 33,0	–	Nonènes 6,8	di-M-2,4, $C_5 = 2$ 2,7
		–	–	Décènes 2,8	di-M-2,5, $C_6 = 2$ 0,8
		–	–	–	di-M-2,5, $C_6 = 3$ 5,4
		–	–	–	di-M-2,6, $C_7 = 3$ 3,3

(*) Rapports et % molaires. Abréviations : M_4P_2, méthyl-4 pentène-2; $M_n C_{6_m}^=$, méthyl$_n$-hexène$_m$.

loin les plus actifs; WO_3 et ses dérivés faisant néanmoins exception, leur activité étant plus grande en présence de $AlCl_3$. La nature homogène ou hétérogène du système n'influence pas le cours de la réaction mais on doit noter cependant, en général, une nette différence dans les vitesses de réaction, plus grandes dans le premier cas. Le degré d'oxydation du

tungstène ne joue qu'un rôle secondaire, le rôle essentiel revenant probablement à l'acide de Lewis.

(*) Séance du 4 août 1969.

(1) R. L. Banks et G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 3, 1964, p. 170.

(2) G. Natta, G. Dall'Asta, I. W. Bassi et G. Carella, *Makromolek. Chem.*, 91, 1966, p. 87.

(3) N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy et K. W. Scott, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 4133.

(4) C. P. C. Brashaw, E. J. Howman et L. Turner, *J. Catalysis*, 7, 1967, p. 269.

(5) Mode opératoire. — Dans un ballon de verre, de 75 ml environ, purgé d'air et d'humidité, on introduit à température ambiante 10 ml d'oléfine, une quantité variable de chlorobenzène (inférieure à 10 ml), le composé du tungstène et l'acide de Lewis. La conversion de dismutation exprimée par le rapport

$$D = \frac{\Sigma \text{ oléfines formées}}{\Sigma \text{ oléfines initiales} - \Sigma \text{ oligomères}}$$

est déterminée par analyse chromatographique au moyen d'un étalon interne. La conversion de polymérisation est déterminée par pesée.

(*Institut Français du Pétrole,*
1 et 4, rue de Bois-Préau,
92-Rueil-Malmaison,
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Le produit tension-fréquence, paramètre fondamental de la décomposition des oxydes d'azote dans un champ électrique alternatif.* Note (*) de MM. **Jean Mahenc**, **René Bes** et **Germain Lacoste**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude systématique de l'influence des paramètres électriques sur la cinétique de décomposition des oxydes d'azote dans un champ électrique alternatif montre que le produit tension-fréquence est le paramètre électrique fondamental.

A température et pression données, la cinétique de décomposition d'un composé gazeux, soumis à l'action de l'effluve dans un champ électrique alternatif, dépend d'un certain nombre de paramètres électriques; une analyse théorique du phénomène conduit à penser que la tension aux bornes de l'effluveur et la fréquence du champ sont autant de facteurs déterminants. Nous avons entrepris une étude systématique de l'influence de ces grandeurs pour la décomposition des oxydes de l'azote dans un effluveur aux bornes duquel la tension peut varier de 0 à 15 000 V, la fréquence du champ alternatif pouvant prendre les valeurs comprises entre 0 et 500 Hz. La pression est maintenue constante et égale à 30 mbar, la température est de 30°C.

Visvanathan [1] a indiqué que le peroxyde d'azote NO_2 était un produit intermédiaire inévitable de la décomposition dans l'effluve électrique de l'oxyde nitrique pur NO. En réalité, nos propres résultats montrent qu'il existe, pour une température et une pression données, une valeur limite du produit tension-fréquence au-dessous de laquelle il y a toujours apparition de peroxyde et au-dessus de laquelle la décomposition de l'oxyde nitrique donne directement de l'azote et de l'oxygène moléculaires. A 30°C, sous 30 mbar, le produit tension-fréquence a pour valeur limite : $V.F = 15.10^5\ V.s^{-1}$ (espace entre armatures : 4 mm).

Si $V.F < 15.10^5\ V.s^{-1}$, les réactions



(1) $$2NO \rightarrow N_2 + O_2,$$

(2) $$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

permettent de décrire globalement le phénomène de décomposition.

Si $V.F > 15.10^5\ V.s^{-1}$, la réaction (1) seule suffit à décrire le phénomène global. Les mesures effectuées dans le cas où le produit V.F est supérieur à $15.10^5\ V.s^{-1}$, ont permis de montrer que la réaction directe de décomposition (1) en azote et en oxygène moléculaires est une réaction d'ordre 1/2 : si l'on désigne par X le nombre de moles d'oxyde NO présent dans l'échantillon, la loi de vitesse s'exprime ainsi

$$\frac{dX}{dt} = -K_{NO}.V.F.X^{\frac{1}{2}} = -K.X^{\frac{1}{2}}.$$

La constante de vitesse $K = K_{NO} . V . F$ est proportionnelle au produit tension-fréquence. Le temps final de décomposition a une valeur finie inversement proportionnelle au produit tension-fréquence.

Une étude analogue pour le peroxyde d'azote NO_2 montre que celui-ci se décompose dans le champ électrique alternatif en oxyde nitrique et oxygène moléculaire suivant la réaction



$$(3) \qquad 2NO_2 \rightarrow 2NO + O_2,$$

cette réaction est d'ordre 1 et la loi de vitesse s'écrit

$$\frac{dY}{dt} = - K_{NO_2} . V . F = - K' . Y,$$

en désignant par Y le nombre de moles de peroxyde.

Lorsque le produit tension-fréquence V.F est supérieur à $11.10^5\, V.s^{-1}$ (30°C, 30 mbar), les réactions (3) et (1) décrivent le phénomène global de décomposition.

(*) Séance du 22 septembre 1969.

(1) K. S. VISVANATHAN, *J. Indian. Chem. Soc.*, 29, (5), 1952, p. 307; 30, (12), 1953, p. 836.

(*Institut du Génie chimique
et Laboratoire de Chimie physique
et Électrochimie
de la Faculté des Sciences de Toulouse,
118, route de Narbonne,
31-Toulouse, 04, Haute-Garonne.*)

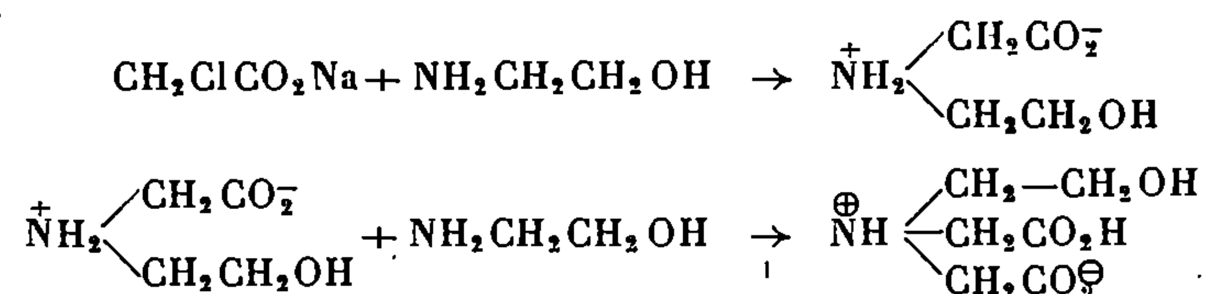
CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Étude du mécanisme de formation de l'acide N, N-bis-(hydroxy 2-éthyl) aminodiacétique.* Note (*) de MM. **Pierre Vièles** et **Alain Bonniol**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la formation de l'acide N, N-bis-(hydroxy-2 éthyl) aminodiacétique, à partir de l'éthanolamine et du monochloracétate de sodium a permis de confirmer le passage par l'intermédiaire de l'acide N-hydroxy-2 éthylaminoacétique.

La réaction procède en deux étapes bien distinctes et un ordre réactionnel égal à 2 a été déterminé pour chacune d'elles.

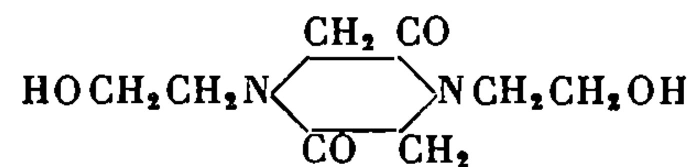
Cette propriété nous a donné la possibilité de mettre au point un mode d'obtention de l'acide N-hydroxy-2 éthyl aminoacétique. Une détermination des pK de cet acide a été effectuée.

La réaction entre l'éthanolamine et les sels ou esters des acides halogénoacétique doit conduire aux produits ci-dessous :



L'acide N-hydroxyéthyl aminoacétique (I) a été découvert par A. I. Kiprianov ([1]) et s'obtient par la méthode de Streker (formol + éthanolamine + cyanure de potassium en milieu chroroformique). L'acide hydroxyéthyl aminodiacétique (II) a également été décrit par A. I. Kiprianov ([1]) et préparé en faisant réagir le bromacétate d'éthyle sur l'éthanolamine en solution chloroformique.

Un procédé plus simple et fournissant un excellent rendement en acide (II) proposé par Vièles et Seguin ([2]) permet la réalisation des réactions (I) et (II), il consiste à traiter à l'ébullition une solution aqueuse comprenant une mole d'éthanolamine pour deux moles de chloracétate de sodium. L'acide (II) est séparé du chlorure de sodium par différence de solubilité à chaud et à froid et recristallisé dans l'eau et l'alcool. Le rendement de 50 % peut être encore accru par traitement des eaux mères. Ce diacide n'a pu être déshydraté ni par chauffage prolongé sous vide, ni dans le toluène bouillant. De même l'acide (I) ne conduit pas par perte d'eau à la morpholone 2 correspondante comme il avait été d'abord indiqué, mais à son isomère une dihydroxydicétopipérazine ([3]) :



Étant admis que le monoacide (I) constitue un stade intermédiaire dans la formation de (II). Il restait à reconnaître la possibilité de l'isoler en quantité appréciable au cours de la préparation.

Dans une réaction par étapes, la concentration du composé intermédiaire doit passer par un maximum au bout d'une période qui ne dépend que du rapport des deux constantes de vitesse, puis ce produit intermédiaire disparaît lorsque sa vitesse de transformation en terme final est égale à sa vitesse de formation à partir des réactifs initiaux. Dans le cas examiné ici, l'expérience a montré que ces deux constantes sont très différentes.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — A la température du bain marie, une solution comprenant une mole de monochloracétate de sodium est mise en présence d'une demi mole d'éthanolamine, le volume total de la solution est ajusté à 750 cm^3 et agité. L'allure de la réaction est contrôlée par mesures de pH et dosages d'ions Cl^- apparus en fonction du temps.

Un très net ralentissement dans la production des ions chlore est observé pour une concentration égale à la moitié du chlore initial, de même le pH passe rapidement de 10 à 4,6, valeur pour laquelle une certaine stabilisation a lieu; puis une deuxième étape réactionnelle, beaucoup moins rapide que la première, se produit alors.

Les méthodes classiques de la cinétique nous permettent de déterminer un ordre 2 pour cette dernière étape ainsi qu'une constante de vitesse évaluée à 0,0018 $mn^{-1}.mole^{-1}$.

L'étude du premier stade réactionnel trop rapide à cette température est effectuée en opérant à 45°C, un ordre 2 est aussi déterminé ainsi qu'une constante de vitesse évaluée à 0,0138 $mole^{-1}.mn^{-1}$, donc beaucoup plus importante que la précédente malgré une température plus basse.

Le très net ralentissement observé dans la libération des ions chlore à la moitié de leur concentration totale est interprété comme le passage au monoacide, la formation de ce dernier étant pratiquement complète avant que le processus de la deuxième étape s'engage.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait réagir des quantités équimolaires de monochloracétate de sodium et d'éthanolamine, le pH se stabilise à 4,6, nous isolons après concentration et recristallisation le monoacide (le rendement est amélioré si l'on isole le complexe cuivrique de cet acide et précipite ensuite l'ion cuivre par SH_2).

Résultats analytiques concernant (I) :

	C.	H.	N.
Calculé % pour $C_4H_9NO_3$	40,30	7,56	11,76
Trouvé %	40,15	7,62	11,63

Les pK de cet acide sont déterminés à force ionique KCl (0,1 M) et à 25°C

$$pK_1 = 2,31, \quad pK_2 = 9,06.$$

Nous vérifions enfin le deuxième ordre de la réaction : 1 mole monochloracétate de sodium + 1 mole d'acide N-hydroxy-2 éthyl aminoacétique. L'étude expérimentale confirme donc que nous sommes en présence de deux réactions successives du deuxième ordre dont les

constantes de vitesse sont telles que le produit intermédiaire, hydroxyéthylaminoacide se forme pratiquement en totalité dans ce processus réactionnel; fait qui nous paraît présenter un certain intérêt, étant donné que ce procédé de synthèse directe constitue une amélioration du mode préparatoire décrit antérieurement.

(*) Séance du 22 septembre 1969.

(1) A. I. KIPRIANOV, *Chem. Zbl.* 4, n° 11, 1929, p. 2880.

(2) P. VIELÈS et J. SEGUIN, *Comptes rendus*, 238, 1954, p. 1819.

(3) P. VIELÈS et M. PASCAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1958, p. 1316.

*(Laboratoire de Chimie générale,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34 - Montpellier, Hérault.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Réduction cathodique du fluorotantalate de potassium dissous dans le chlorure de potassium.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Rameau** et Mme **Marie-Jeanne Barbier**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la tension d'équilibre d'une électrode de tantale dans les solutions $KCl-K_2TaF_7$ à 930°C montre que l'ion complexe TaF_7Cl^{3-} subit une dissociation libérant des ions Ta^{5+}. La réduction cathodique de ces ions s'effectue en deux étapes, dont une réaction de transfert mettant en jeu trois électrons : $Ta^{3+} + 3e \rightarrow Ta$, qui impose sa vitesse à la réaction globale.

Le diagramme de phases $KCl-K_2TaF_7$ présente [(1), (2)] un composé défini à fusion congruente (KCl : 50 moles %; K_2TaF_7 : 50 moles %). Les clichés de diffraction des rayons X obtenus à partir de mélanges fondus $KCl-K_2TaF_7$ à forte teneur en chlorure ($KCl/K_2TaF_7 > 10$) font apparaître un système de raies, caractéristique de ce composé, que nous

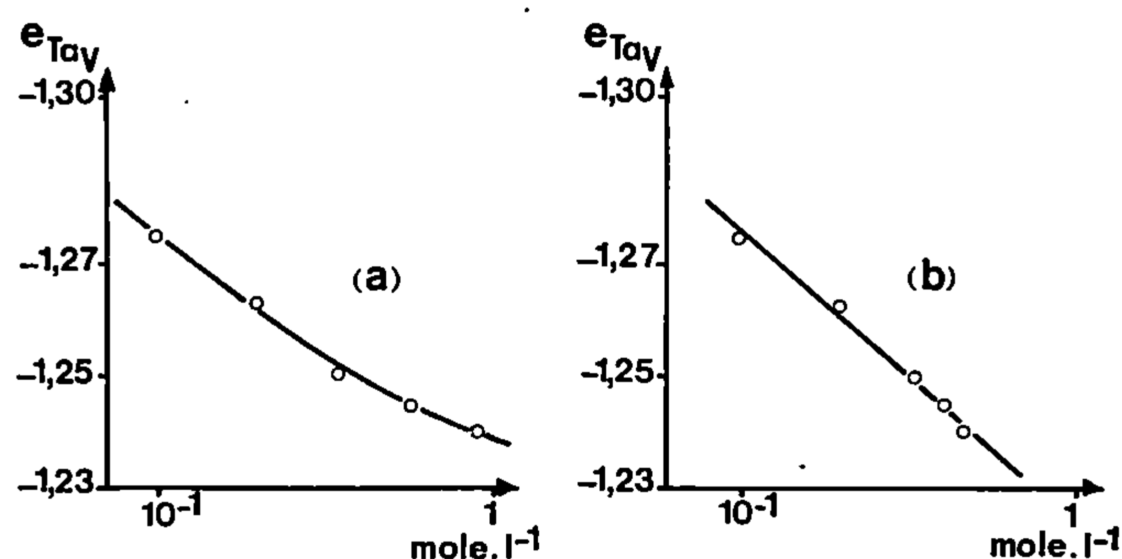


Fig. 1.

avons indexé dans le système cubique simple ($a = 6{,}046$ Å). La détermination de la masse volumique ($m = 3{,}50$ g.cm^{-3}) nous a permis de conclure que la maille contient un seul groupement formulaire. On doit donc admettre que le fluorotantalate donne, par dissolution dans un excès de chlorure de potassium, l'ion complexe TaF_7Cl^{3-}.

La cellule de travail est un creuset de graphite fermé par un couvercle permettant d'établir une circulation d'argon au-dessus de l'électrolyte. Une plaque de graphite et une plaque de tantale, de 4 cm^2 de surface, disposées face à face, servent respectivement d'anode et de cathode. L'électrolyse d'un mélange $KCl-K_2TaF_7$ ($KCl/K_2TaF_7 = 10$) effectuée à 930°C, après une préélectrolyse destinée à éliminer les traces d'eau et d'ions Fe^{2+}, montre qu'il y a formation de chlore à l'anode et dépôt de tantale à la cathode.

Nous avons mesuré la tension d'équilibre e_{Ta} de l'électrode de tantale par rapport à une électrode de référence graphite/chlore-ions chlorure ([3]) pour des mélanges fondus de concentration C en ions TaF_7Cl^{3-} comprise entre $9{,}88.10^{-2}$ et 0,89 ion-g.l^{-1} ($KCl/K_2TaF_7 > 10$). Pour l'électrolyte le plus concentré, la tension mesurée ($e_{Ta} = -1{,}240$ V) est peu différente de la tension ($e^0_{Ta} = -1{,}223$ V) calculée d'après l'enthalpie libre standard ΔG^0 de formation du chlorure $TaCl_5$ ([4]). De plus, la courbe (*fig.* 1 *a*)

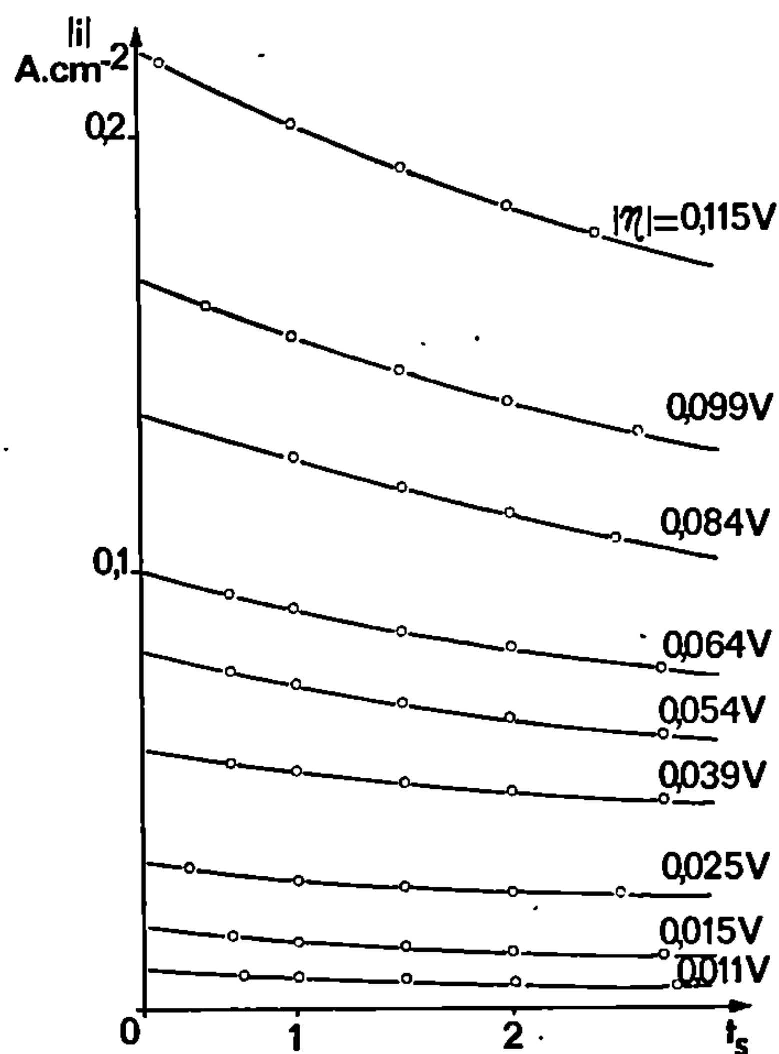
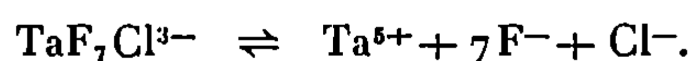


Fig. 2.

représentant les variations de e_{Ta} en fonction de logC montre que l'ion chlorofluorotantalate subit une dissociation partielle :



$$TaF_7Cl^{3-} \rightleftharpoons Ta^{5+} + 7F^- + Cl^-.$$

La constante K de stabilité de l'ion complexe s'écrit

$$K = \frac{1-\alpha}{7^7\alpha^8C^7(C' + \alpha C)},$$

α, coefficient de dissociation, à l'équilibre, des ions TaF_7Cl^{3-};
C, concentration initiale en ion-g.l^{-1} de TaF_7Cl^{3-};
C′, concentration initiale en ion-g.l^{-1} de Cl^-,
et la tension d'équilibre de l'électrode de tantale :

$$e_{Ta} = e^0_{Ta/Ta^{5+}} + \frac{RT}{5F}\ln \alpha C.$$

Pour $C = 0{,}89$ ion-g.l^{-1}, $C' = 17{,}85$ ion-g.l^{-1}, $e_{Ta} = -1{,}240$ V, on trouve $\alpha = 0{,}512$, $K = 1{,}5.10^{-5}$. Connaissant K, nous avons calculé α pour les différentes valeurs de C ($0{,}512 \leqq \alpha < 1$) et tracé la courbe de

variation de la tension e_{Ta} en fonction de $\log \alpha C$. Nous obtenons (*fig.* 1 *b*) une droite dont la pente est égale à 0,052 V. Il en résulte que la réaction globale de réduction met en jeu cinq électrons selon



$$Ta^{5+} + 5e^- \rightleftharpoons Ta.$$

Nous avons fait l'étude cinétique de cette réaction de réduction. A l'aide d'un potentiostat, on impose à la cathode de tantale des polarisations successives de valeur absolue croissante, l'électrode de comparaison étant un fil de tantale. La variation de la densité de courant cathodique $|i|$

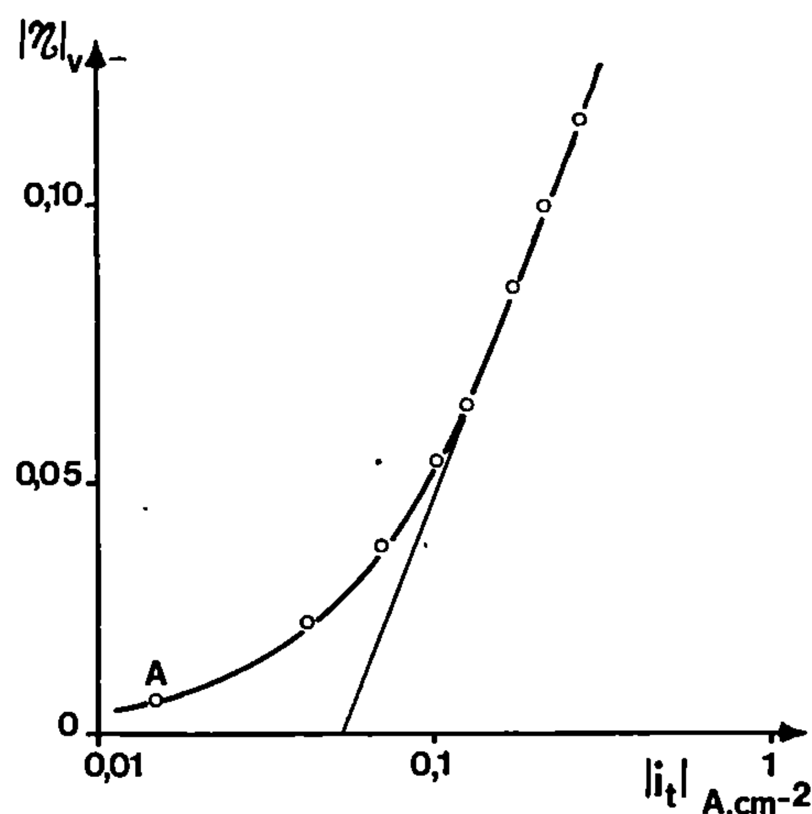
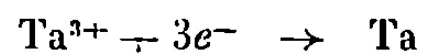


Fig. 3.

en fonction du temps t (*fig.* 2) est enregistrée au moyen d'un oscilloscope à mémoire pour chaque valeur $|\eta|$ de la polarisation imposée. Pour déterminer la valeur de la densité de courant de transfert i_t à l'instant $t = 0$, nous avons appliqué (t étant de l'ordre de la seconde), la méthode d'Oldham et Osteryoung ([5]). On obtient, en traçant la courbe $|\eta|(\log|i_t|)$ (*fig.* 3), une droite de Tafel dont l'extrapolation à $\eta = 0$ donne la densité de courant d'échange à l'équilibre $i_0 = 4{,}8 \cdot 10^{-2}\ \mathrm{A.cm^{-2}}$.

Nous avons vérifié que la courbe de polarisation anodique est symétrique de la courbe de polarisation cathodique; les coefficients de transfert sont donc tels que $\alpha + \beta = 1$. On peut déterminer la résistance de polarisation à partir des coordonnées du point A (*fig.* 3) situé près de l'équilibre. On trouve $R_p = 0{,}73\ \Omega.\mathrm{cm}^2$, d'où l'on déduit, connaissant i_0, $z = 3$. La pente, égale à 0,155 V, de la droite de Tafel (*fig.* 3) donne pour le coefficient de transfert cathodique une valeur $\beta = 0{,}49$, peu différente de 0,5.

L'étape lente de transfert faisant intervenir trois électrons, correspond à la réduction



$$Ta^{3+} + 3e^- \rightarrow Ta$$

qui a lieu également dans l'eutectique NaCl-KCl ([6]). Elle impose sa vitesse à la réaction globale de réduction.

Il est peu probable (7) que les ions Ta^{3+} puissent provenir d'une première étape de transfert car les courbes de polarisation anodique et cathodique sont symétriques; on peut penser qu'ils sont fournis par l'équilibre



$$3\,Ta^{5+} + 2\,Ta \rightleftharpoons 5\,Ta^{3+}.$$

Cet équilibre étant fortement déplacé vers la gauche, comme le montre le calcul de la constante thermodynamique, $K' = 6.10^{-27}$ (8) à 930°C, la concentration en ions Ta^{3+} reste très faible vis-à-vis de celle en Ta^{5+}.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) T. Juchi et K. Ono, *Sci. Repts. Res. Inst.*, Tohoku Univ., série A, 13, 1961, p. 456.

(2) T'Sui Ping-Hsin, N. P. Luzhnaya et V. I. Konstantinov, *Zhur. Neorg. Khim.*, 8, 1963, p. 389.

(3) J. J. Rameau et M. J. Barbier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 8, 1966, p. 2473.

(4) C. E. Wicks et F. E. Block, Bull. 605, Bureau of Mines, U. S. Government Printing Office, Washington, 1963.

(5) K. B. Oldham et R. A. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.*, 11, 1966, p. 397.

(6) P. Drossbach et P. Petrick, *Z. Elektrochem.*, 61, 1957, p. 410.

(7) K. J. Vetter, *Electrochemical kinetics; theoretical and experimental aspects*, Academic Press, New York, London, 1967.

(8) A. R. Kurbanov, A. V. Suvorov, S. A. Schukarev et G. I. Novikov, *Zhur. Neorg. Khim.*, 9, 1964, p. 520.

(*Laboratoire d'Étude des Réactions chimiques et électrochimiques minérales, associé au C. N. R. S., 39, boulevard Gambetta, 38-Grenoble, Isère.*)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Influence de la transformation martensitique des aciers sur la rupture différée en présence d'hydrogène cathodique.* Note (*) de MM. **Vladimir Orsovy**, **Jacques Galland**, **Pierre Azou** et **Paul Bastien**, Membre de l'Académie.

On a étudié, sur des structures martensitiques après trempe récente, la durée de vie, la teneur en hydrogène et l'allongement d'éprouvettes placées sous contrainte uniaxiale constante. L'influence de la température d'austénitisation initiale a été montrée, ce qui a permis de préciser le rôle des dislocations libres induites par la transformation martensitique sur la tenue à la rupture différée de ces aciers.

L'étude de la rupture différée des structures martensitiques après trempe récente d'alliages Fe-Ni a fait l'objet d'une précédente étude [1]. On avait pu mettre en évidence l'influence de la transformation martensitique proprement dite, et provoquer des ruptures différées même en l'absence d'hydrogène, par suite de la formation de dislocations libres au cours de la trempe. Le rôle du vieillissement après trempe, supprimant cet effet par suite du piégeage de ces dislocations, et l'influence de l'hydrogène par action soit à proximité de la surface, soit à l'intérieur du volume avait également été étudié, ainsi que l'influence d'un traitement thermomécanique par rapport au traitement thermique conventionnel.

Nous avons donc étudié un acier spécial (C : 0,41 %; Mn : 0,27 %; Si : 0,35 %; Ni : 23,17 %) ayant une température de début de transformation martensitique de — 35° environ. Les barres de métal sont initialement recuites à différentes températures de 800, 950, 1100 et 1200° pendant 2 h puis refroidies à l'eau, afin d'obtenir différentes grosseurs de grain d'austénite. Le métal est ensuite éventuellement écroui à un taux de 28 % par étirage à la température ambiante (cas du traitement thermomécanique). L'usinage des éprouvettes est ensuite réalisé.

La transformation martensitique est effectuée par trempe à — 196° pendant 30 mn. Le chargement en hydrogène par voie cathodique en milieu acide a déjà été décrit par ailleurs [2]. La densité de courant est maintenue constante à la valeur de 20 mA/cm^2.

La figure 1 montre la variation de la durée de vie en fonction de la contrainte appliquée après traitement thermique ou thermomécanique pour les différentes températures d'austénitisation. Les résultats sont conformes à ceux précédemment obtenus [1].

On peut généralement décomposer toutes les courbes en trois parties. Au cours du premier stade nous observons une augmentation de la durée de vie lorsque la contrainte diminue. Cela correspond à des contraintes comprises entre 75 et 40 kg/mm^2 après traitement thermique, ou 120 et 75 kg/mm^2 après traitement thermomécanique. La durée de vie est alors inférieure à 10 mn environ. Au cours du deuxième stade, la durée de vie

peut varier, pour une même valeur de contrainte (contrainte de transition). Le troisième stade correspond aux contraintes inférieures à cette contrainte de transition : la durée de vie augmente lorsque la contrainte diminue. Au-dessous de la contrainte critique de rupture différée (limite de fatigue statique) on n'observe plus de rupture différée. Cette contrainte est de l'ordre de 20 kg/mm² après traitement thermique et de 30 kg/mm² après

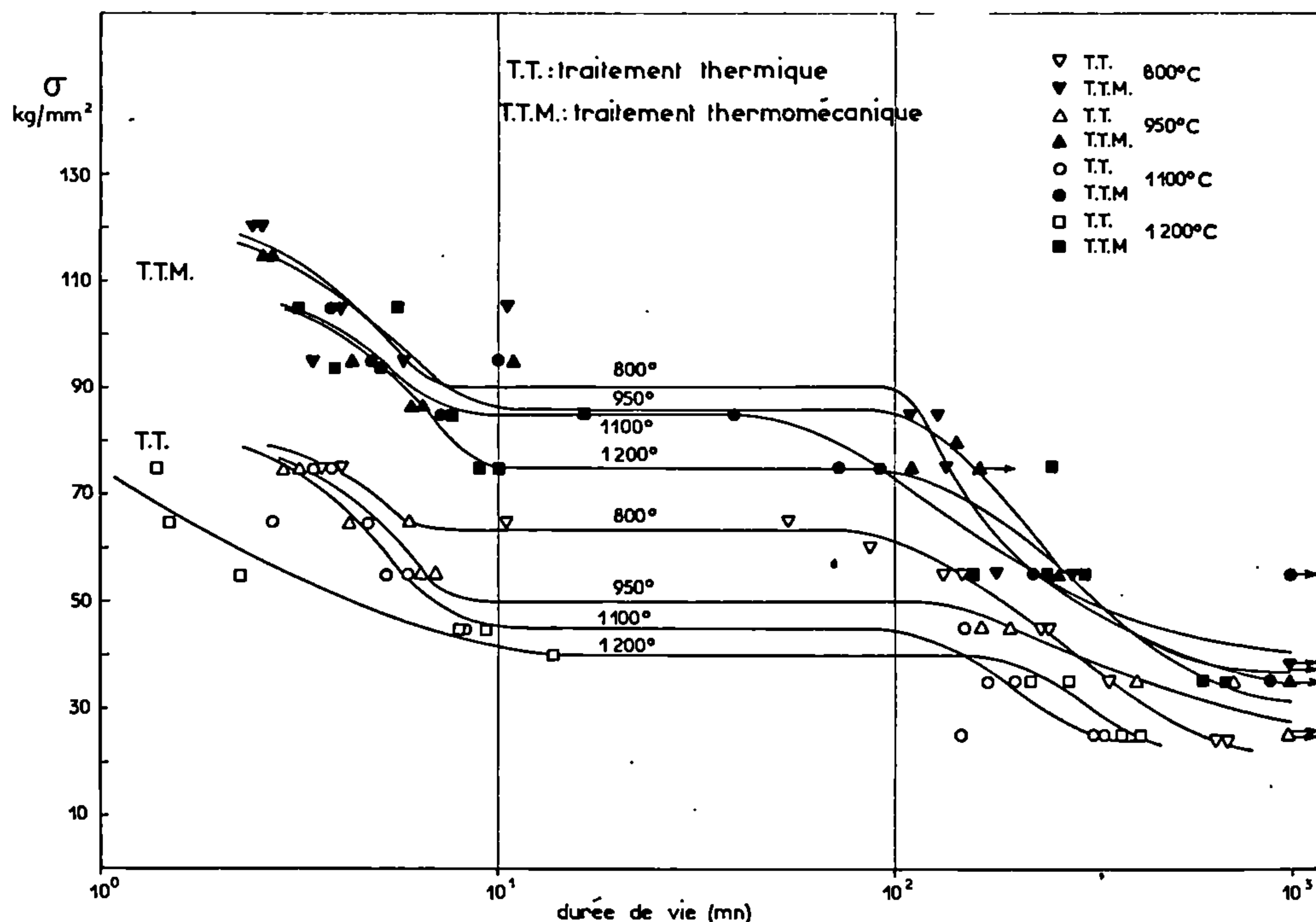


Fig. 1. — Essais de rupture différée pour différentes températures d'austénitisation.

traitement thermomécanique. D'une manière générale, pour une même durée de vie, les contraintes admissibles après traitement thermomécanique sont plus élevées qu'après traitement thermique.

En étudiant (par extraction sous vide à 400°) la quantité d'hydrogène absorbé en fonction de la durée de vie, on constate qu'elle reste très faible au cours du premier stade et au début de la phase de transition (0,5 à 2,5 cm³/100 g). Pour des durées de vie supérieures à 100 mn environ, on note une augmentation importante de la quantité d'hydrogène qui peut atteindre une valeur de saturation de 15 cm³/100 g environ, pour nos conditions expérimentales.

On peut penser qu'au cours du premier stade on a affaire à une action superficielle de l'hydrogène, comme nous l'avons déjà montré par ailleurs ([1]). Dans la phase transitoire, les durées de vie présentent une plus grande dispersion mais la quantité d'hydrogène reste faible; les ruptures différées sont alors essentiellement influencées par l'état de la matrice martensi-

tique. Cela signifie que celle-ci permet ou non la germination et la propagation de microfissures internes de fragilisation. La différence des propriétés de cette matrice est probablement due à une formation plus ou moins importante de dislocations libres et de microfissures, suivant la grosseur du grain de l'austénite c'est-à-dire suivant la température de traitement. En effet, la propagation des aiguilles de martensite s'effectue plus facilement dans une matrice à gros grains, et les impacts des aiguilles sont alors plus énergétiques, ce qui induit un plus grand nombre de dislocations libres. Pour les durées de vie les plus longues de la phase de transition ainsi qu'au

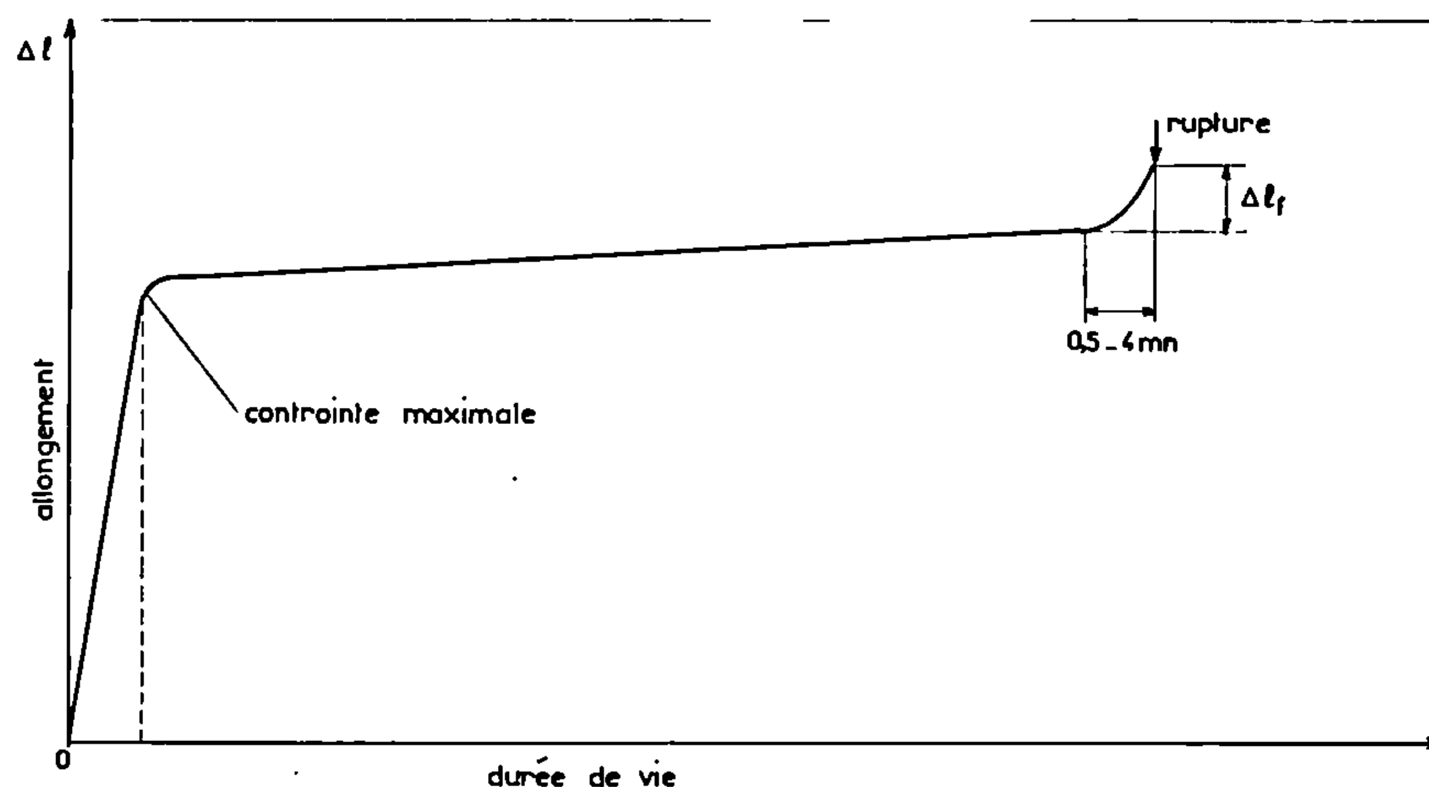


Fig. 2. — Variation de l'allongement au cours d'un essai de rupture différée.

cours du troisième stade, on constate l'augmentation de la quantité d'hydrogène absorbé, c'est-à-dire que l'on peut observer un effet volumique de celui-ci. Les sources de microfissures peuvent être alors dues à l'hydrogène et non pas seulement à l'état de la matrice découlant de la transformation martensitique.

Après traitement thermique la quantité d'hydrogène absorbé reste sensiblement la même au cours des premiers et deuxième stades, quelle que soit la grosseur du grain de l'austénite. Le décalage observé entre les différentes courbes provient donc de la transformation martensitique, la contrainte de transition variant entre 40 kg/mm² (austénitisation : 1200°) et 65 kg/mm² (austénitisation : 800°). L'augmentation de la durée de vie au cours du troisième stade après austénitisation à 950° par rapport à 800° d'une part, 1200° par rapport à 1100° d'autre part, peut s'expliquer par une quantité d'hydrogène absorbé par le métal au cours de l'électrolyse moins importante que de coutume (8 cm³/100 g seulement). Il est également possible que le vieillissement de la structure martensitique au cours de l'expérience joue un certain rôle.

Après traitement thermomécanique, l'effet de la grosseur du grain est moins marqué, bien que les quantités d'hydrogène absorbé soient géné-

ralement plus importantes, car les dislocations libres induites par la transformation martensitique sont moins nombreuses dans ce cas [3]. Au cours du premier stade, on peut penser que la durée de vie ne dépend guère de la grosseur du grain d'austénite. Dans la phase de transition l'effet de la grosseur du grain existe, mais il n'est pas aussi important qu'après traitement thermique : la contrainte critique diminue seulement de 90

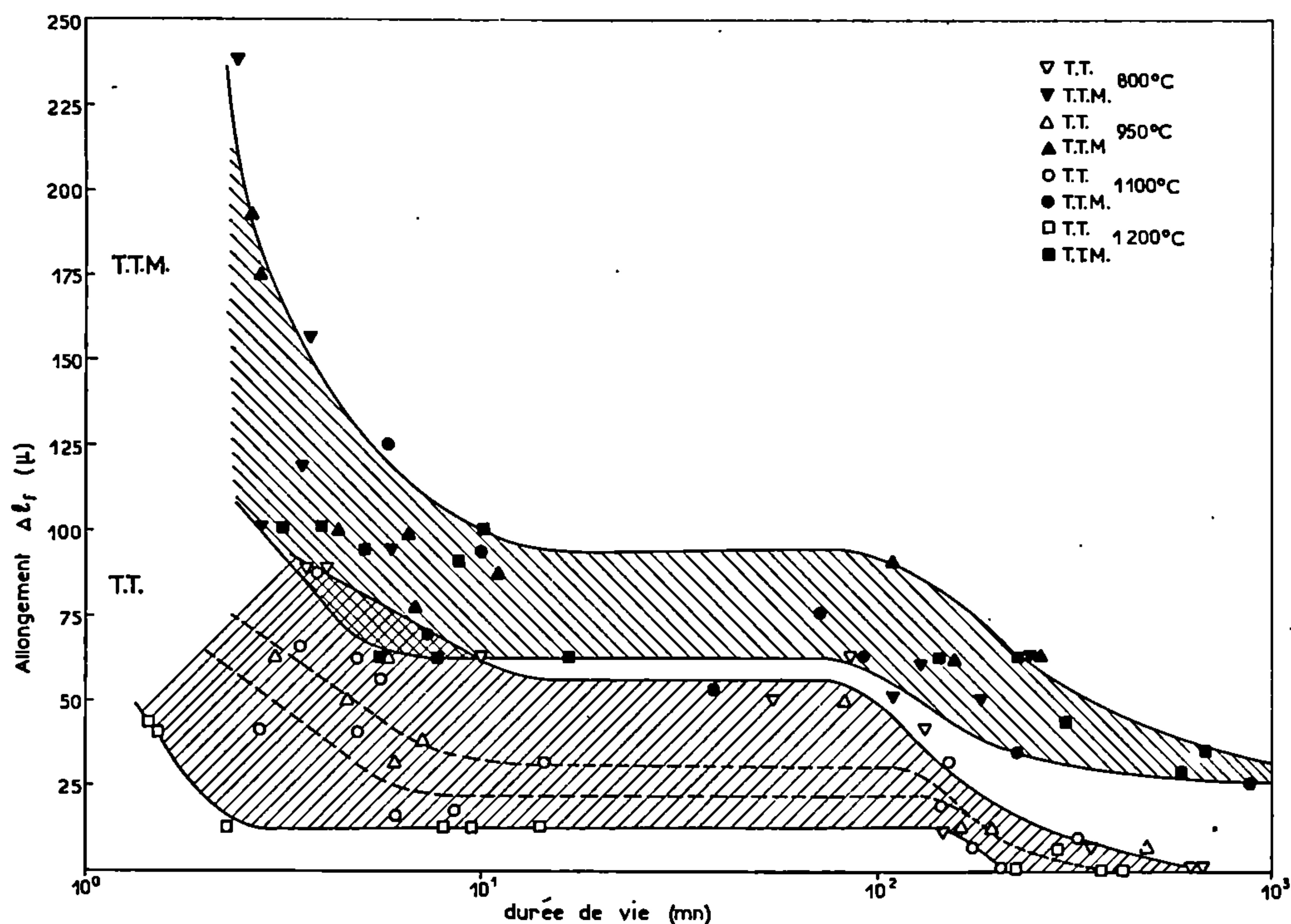


Fig. 3. — Déformation ultime.

à 75 kg/mm² quand la température d'austénitisation augmente de 800 à 1200°. Au cours du troisième stade, on note une diminution très importante des contraintes admissibles par suite des très fortes teneurs en hydrogène obtenues alors dans le métal (17 cm³/100 g).

Nous avons également mesuré l'allongement des éprouvettes au cours de l'électrolyse sous contrainte. L'allongement du métal au cours du temps présente l'aspect de la figure 2. La seule variable significative dans nos conditions d'essais est la mesure de Δl_f. En effet l'allongement total est fonction de la rigidité du montage et des déformations dans les têtes des éprouvettes. Peu de temps avant la rupture, un allongement important Δl_f se produit, traduisant une déformation plastique, en relation avec le phénomène de rupture différée, pendant des durées comprises entre 0,5 et 4 mn avant la rupture. La variation de cet allongement ultime en fonction de la durée de vie est représentée à la figure 3.

On retrouve sur cette figure la forme des courbes de la figure 1. On peut mettre en évidence deux régions, relatives respectivement aux traitements thermique et thermomécanique. Les valeurs de Δl_f après traitement thermique à 800° et traitement thermomécanique à 1200° ne sont pas très différentes, en particulier au cours du premier stade où l'hydrogène a un effet superficiel. Nous avons confirmé ce phénomène par des essais de traction après trempe récente en l'absence d'hydrogène, où nous avons observé des valeurs identiques de striction ($\Sigma = 40$ %) après traitement thermique à 800° et traitement thermomécanique à 1200°. L'amélioration des propriétés plastiques après traitement thermomécanique est bien connu, mais nous montrons ici que les éprouvettes après traitement thermomécanique peuvent encore se déformer plastiquement au cours du troisième stade de l'essai de rupture différée, en présence d'une forte teneur en hydrogène ($\Delta l_f/l = 2.10^{-3}$), ce qui n'est pas le cas après traitement thermique, où Δl_f est alors sensiblement nul au-delà d'une durée de vie de 200 mn.

Dans cette étude, nous avons donc montré l'importance de la structure austénitique sur le comportement à la rupture différée des structures martensitiques en présence d'hydrogène, après traitement thermique ou thermomécanique. Cela nous a permis de préciser l'importance du rôle des dislocations libres sur le phénomène de rupture différée et de confirmer les deux modes d'action de l'hydrogène, soit superficiel, soit volumique. Les propriétés de plasticité des structures martensitiques après traitement thermomécanique ont également été confirmées par l'étude de la déformation ultime du métal avant la rupture différée.

(*) Séance du 2 juin 1969.

(1) L. Hyspecka, J. Galland, J. Plusquellec, P. Azou et P. Bastien, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 348.

(2) J. Galland, *Thèse Doctorat*, AO 2487, Paris, 1968.

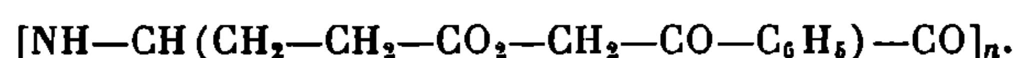
(3) K. Mazanec et L. Hyspecka, *Revue Métallurgie*, 63, n° 3, 1966, p. 217.

(Institut de Physique des Métaux et Métallurgie,
École Centrale des Arts et Manufactures,
1, rue Montgolfier,
75-Paris, 3e.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Sur la conformation hélicoïdale du poly γ-L-glutamate de phénacyle.* Note (*) de MM. **Frédéric Heitz** et **Gérard Spach**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la dispersion optique rotatoire et du dichroïsme circulaire des solutions de poly γ-L-glutamate de phénacyle et de certains copolymères permet de mettre en évidence l'existence d'interactions affectant les chaînes latérales.

Dans le but d'étudier sur un composé macromoléculaire les réactions de l'ester phénacyle utilisé depuis peu en synthèse peptidique comme groupe protecteur de la fonction carboxyle [1], nous avons préparé le poly γ-L-glutamate de phénacyle (PLGP) :



$$[NH—CH(CH_2—CH_2—CO_2—CH_2—CO—C_6H_5)—CO]_n.$$

L'étude de la dispersion optique rotatoire des solutions de ce nouvel ester montre un comportement différent de celui des autres esters connus de ce polyacide.

Préparation. — Le γ-L-glutamate de phénacycle a été préparé en faisant réagir le sel de sodium du complexe cuivrique de l'acide glutamique [2] et le bromure de phénacyle. Le polymère a été obtenu en polymérisant dans le chloroforme le dérivé N-carboxyanhydride correspondant. La masse moléculaire de l'échantillon décrit dans cette Note est de l'ordre de 200 000. Elle a été estimée à partir de mesures viscosimétriques et à l'aide de la chromatographie sur gel.

Étude conformationnelle. — L'étude conformationnelle a été menée en solution dans différents solvants au moyen d'abord de la dispersion du pouvoir optique rotatoire. Les concentrations étaient comprises entre 0,2 et 1,0 g dans 100 ml. Les résultats analysés à l'aide de l'équation de Moffitt [3] ($\lambda_0 = 2120$ Å) fournissent des valeurs du paramètre b_0 qui sont consignées dans le tableau suivant :

Solvants.	b_0.	Température (°C).	Remarques.
Acide dichloracétique	0	+25	–
1.1.1.3.3.3-Hexafluorisopropanol	—700	+25	–
Diméthylformamide	+800	0	Formation d'un gel au-dessous de 25°C
	+ 20	+40	
Pyridine	+800	0	Id.
	+500	+40	
Chloroforme	+700	—40	On n'observe pas de gel dans l'intervalle de température étudié
$M_w = 70\,000$	0	+40	

Si les résultats obtenus dans l'acide dichloracétique (ADC) et l'hexafluorisopropanol (HFIP) peuvent être aisément interprétés, il n'en est pas de même en solution dans le diméthylformamide (DMF), la pyridine et le chloroforme. Dans ces solvants, le signe du coefficient b_0 distingue ce polypeptide des autres esters du polyacide glutamique ([4]).

Nous avons été amenés à distinguer plusieurs catégories de solvants d'après le comportement du paramètre b_0 :

1° Dans l'ADC, le polymère se trouve vraisemblablement sous forme de chaîne statistique comme les autres esters du polyacide glutamique.

2° Dans l'HFIP, la valeur de b_0 est en bon accord avec l'existence d'une structure hélicoïdale dextrogyre. Ce résultat est confirmé par le spectre de dichroïsme circulaire ([6]) entre 300 et 190 mμ.

3° Dans le DMF et la pyridine, à basse température, on observe la présence d'un gel dont la vitesse de formation est d'autant plus rapide que la concentration en polymère est plus élevée. Par exemple, le temps nécessaire pour observer la moitié de la variation de $[\alpha]_D^{12,5}$ avec des solutions dans le DMF d'un échantillon de masse 70 000 brutalement refroidi de + 40 à + 12,5°C passe de 90 s à 6 000 s quand la concentration varie de 1,0 à 0,06 g/100 ml. La valeur et le signe de b_0 tendent alors à indiquer que le polymère existe sous forme d'hélice gauche. Cependant, ce résultat peut aussi être expliqué par l'existence d'interactions importantes affectant les chaînes latérales. Vers 25°C, on observe une décroissance brusque de b_0 accompagnant une modification importante du pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^0 = + 209,4°C$ et $[\alpha]_D^{41} = + 72,8°C$, et la disparition pratiquement instantanée du gel, les deux phénomènes paraissant liés.

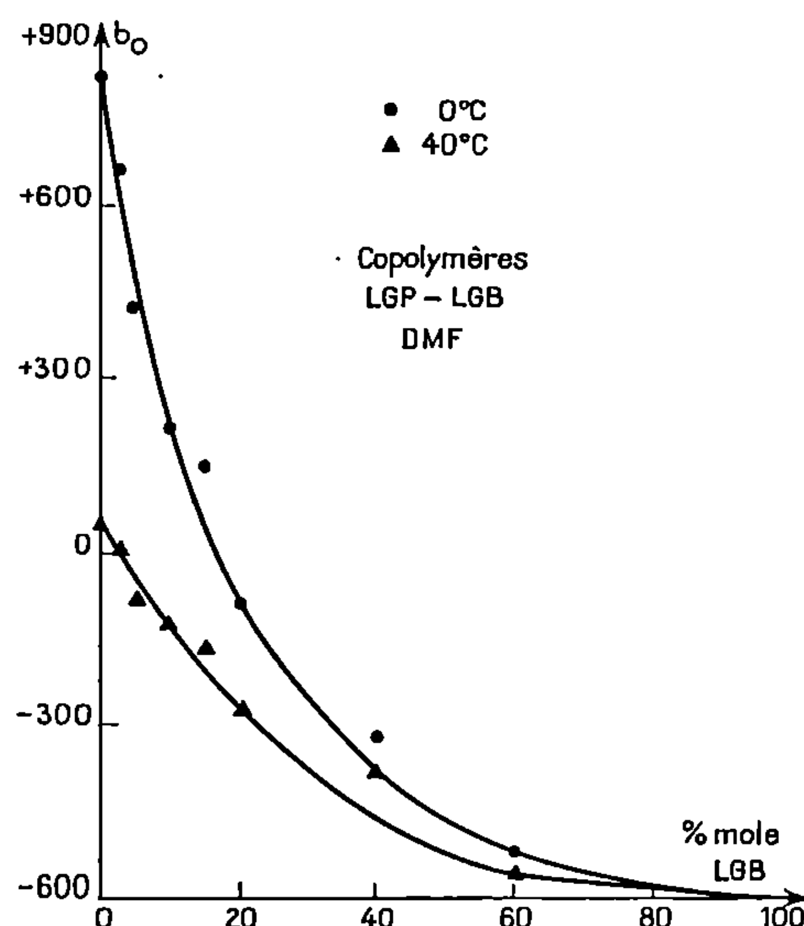
4° Dans le chloroforme, les mesures ont été effectuées, pour des raisons de solubilité, sur un échantillon de masse 70 000. La variation du paramètre b_0 est pratiquement continue en fonction de la température et on n'observe pas la formation de gel.

Nous avons cherché à déterminer la structure de ce polymère dans le DMF, la pyridine et le chloroforme. En effet, certains arguments sont en faveur de l'existence d'une structure en hélice α gauche, à basse température (signe positif de b_0, faible stabilité apparente de la structure ordonnée qui se transformerait en chaîne statistique après la transition). Cependant le spectre de dichroïsme circulaire en solution (conc. : 0,4 g/100 ml) dans le DMF à 10°C entre 350 et 262 mμ montre des bandes dont l'une est négative à 288 mμ et l'autre positive à 315 mμ, ce qui prouve que des interactions affectent les chaînes latérales. L'existence de ces bandes rend peu probable une structure en hélice α gauche caractérisée par une valeur de b_0 voisine de + 600. Un autre argument en défaveur d'une structure en hélice α gauche est fournie par la spectroscopie infra-

rouge en solution dans la pyridine à 0°C. Le spectre présente en effet une bande amide I à 1655 cm^{-1} non caractéristique de l'hélice α gauche ([5]).

Nous avons alors préparé des copolymères statistiques de L-glutamate de phénacyle et de L-glutamate de benzyle (LGP-LGB) d'une part et de L-aspartate de benzyle (LGP-LAB) d'autre part, afin d'étudier leurs propriétés optiques en fonction de la composition.

Si la structure du poly L-glutamate de phénacyle était sous forme d'hélice α gauche nous pouvions nous attendre dans le cas des copo-



Variations de b_0 avec la composition des copolymères (LGP-LGB).

lymères (LGP-LGB) à une variation brusque de b_0 de +800 à −600 à une certaine composition tandis que pour les copolymères (LGP-LAB) la valeur de b_0 serait à peu près constante et continuellement positive (de +800 à +600).

Les résultats obtenus en deçà et au-delà de la température de transition avec les copolymères (LGP-LGB) sont portés sur la figure. Ceux obtenus sur les copolymères (LGP-LAB), contenant jusqu'à 40 % d'aspartate de benzyle, solubles dans le DMF suivent une courbe voisine ($b_0 = -160$ à 40°C et +150 à −25°C pour l'échantillon contenant 40 % de LAB). Ceci semble confirmer que le poly L-glutamate de phénacyle adopte dans le DMF une structure en hélice α droite, les valeurs positives de b_0 ne reflétant alors que les interactions entre les chaînes latérales. Il faut noter à l'appui de ce dernier point la variation non linéaire avec la composition de l'intensité des bandes révélées par le dichroïsme circulaire des copolymères (LGP-LGB) en solution dans le DMF.

Une étude de dichroïsme circulaire dans différents solvants montre que les spectres diffèrent selon les solvants utilisés et il n'est possible de

conclure avec certitude à une structure en hélice α droite qu'en solution dans l'hexafluorisopropanol et dans le triméthylphosphate d'après le spectre de dichroïsme circulaire, d'un copolymère (LGP-LAB) contenant 60 % d'aspartate de benzyle.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) G. C. Stelakatos, A. Paganou et L. Zervas, *J. Chem. Soc.*, série C, 1966, p. 1191.
(2) R. Ledger et F. H. C. Stewart, *Aust. J. Chem.*, 18, 1965, p. 1477.
(3) W. Moffitt, *Proc. Natl. Acad. Sci. Washington*, 42, 1956, p. 736.
(4) R. D. B. Fraser, B. S. Harrap, R. Ledger, T. P. Macrae, F. H. C. Stewart et E. Suzuki, *Biopolymers*, 5, 1967, p. 797.
(5) E. M. Bradbury, B. G. Carpenter et R. M. Stephens, *Biopolymers*, 6, 1968, p. 905.
(6) Les mesures de dichroïsme ont été effectuées sur un appareil « Roussel Jouan » Dicrographe II mis à notre disposition par le Centre de Génétique moléculaire à Gif-sur-Yvette.

(C. N. R. S., Centre de Biophysique moléculaire, La Source, 45-Orléans, Loiret.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Évolution thermique de l'hydroxyde de cadmium sous pression de vapeur d'eau contrôlée.* Note (*) de M. **Jean-Claude Niepce** et Mme **Ginette Watelle-Marion**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude thermogravimétrique du système Cd $(OH)_{2(s)}$-$H_2O_{(g)}$ permet d'aboutir à la représentation du diagramme pression-température. On montre qu'en opérant à pression constante et par paliers croissants de température dont chacun est maintenu un temps suffisant pour obtenir l'équilibre, on assiste à la transformation de l'hydroxyde en oxyde sans variation de masse, puis à la déshydratation de cette substance qui forme avec l'eau vapeur un système divariant.

Dans une Note précédente [1], nous avons émis une hypothèse concernant l'évolution thermique de l'hydroxyde de cadmium sous pression de vapeur d'eau constante et selon laquelle une transformation de cette substance en monohydrate de l'oxyde interviendrait d'abord, suivie à température plus élevée par la déshydratation de l'oxyde, ce dernier, constituant avec la vapeur d'eau, un système divariant.

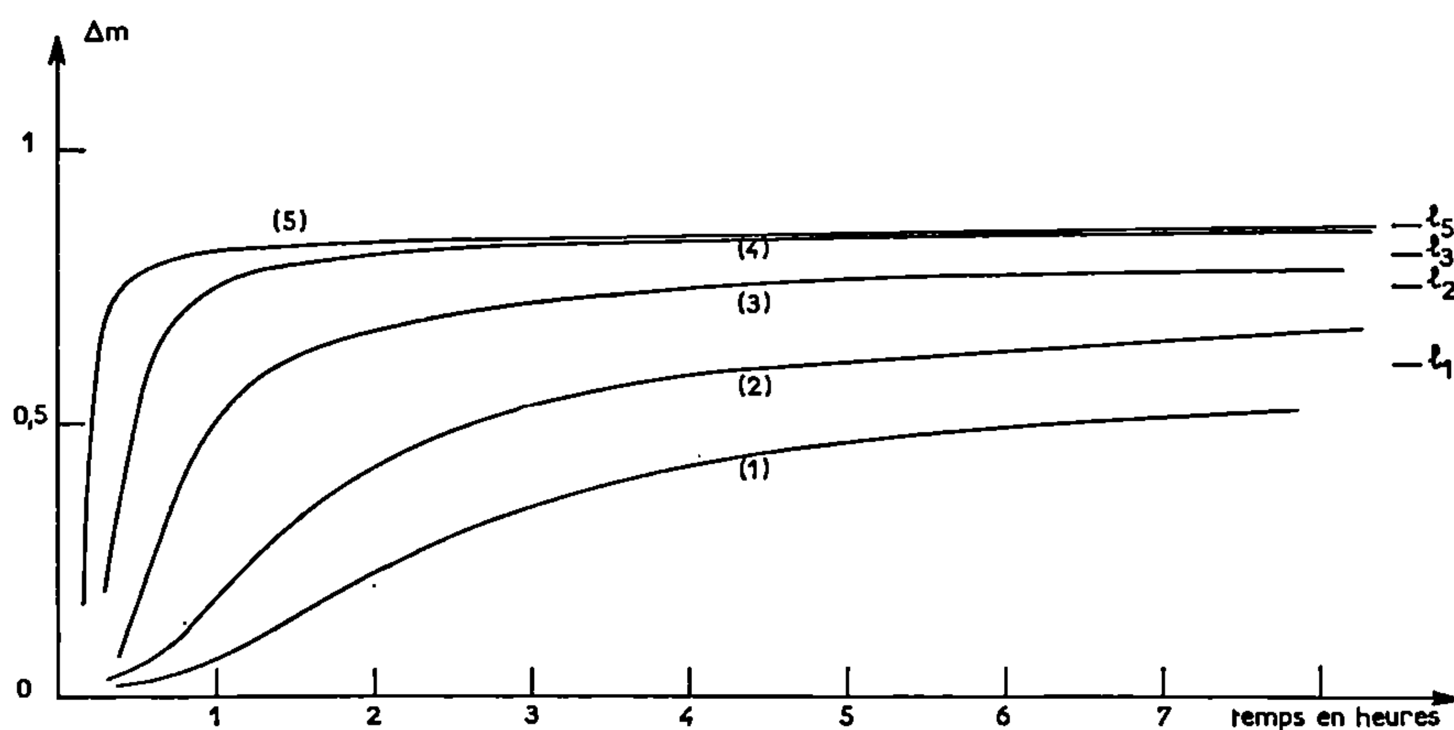


Fig. 1. — Courbes de variation de masse d'un échantillon d'hydroxyde pulvérulent soumis à la température de 199,5°C et aux pressions suivantes exprimées en torr.

(1) 108; (2) 82; (3) 42,6; (4) 20,5; (5) 5.

Δm : Perte de masse convertie en mole d'eau éliminée par mole d'hydroxyde.

l : Palier de chaque courbe pour un temps infini.

Nous exposons ci-après quelques faits expérimentaux justifiant les principaux points de cette hypothèse.

1. Divariance du système CdO, $xH_2O_{(s)}$-$H_2O_{(g)}$. — L'influence de la pression de vapeur d'eau fut étudiée en traçant par thermogravimétrie les courbes cinétiques à température constante et pour diverses pressions. Un tel faisceau de courbes obtenues à 199,5°C est représenté

sur la figure 1. Comme pour l'étude effectuée en fonction de la température ([1]), on remarque que chacune d'elles présente un palier noté *l* qui correspond, d'après l'analyse effectuée par diffraction des rayons X, à l'unique présence de l'oxyde CdO, $x H_2O$. On constate que la valeur de x croît avec l'élévation de la pression.

Un renseignement équivalent confirmant la possibilité d'existence d'une infinité d'hydrates de l'oxyde de cadmium est fourni en soumettant l'échantillon initial placé sous pression constante à une élévation

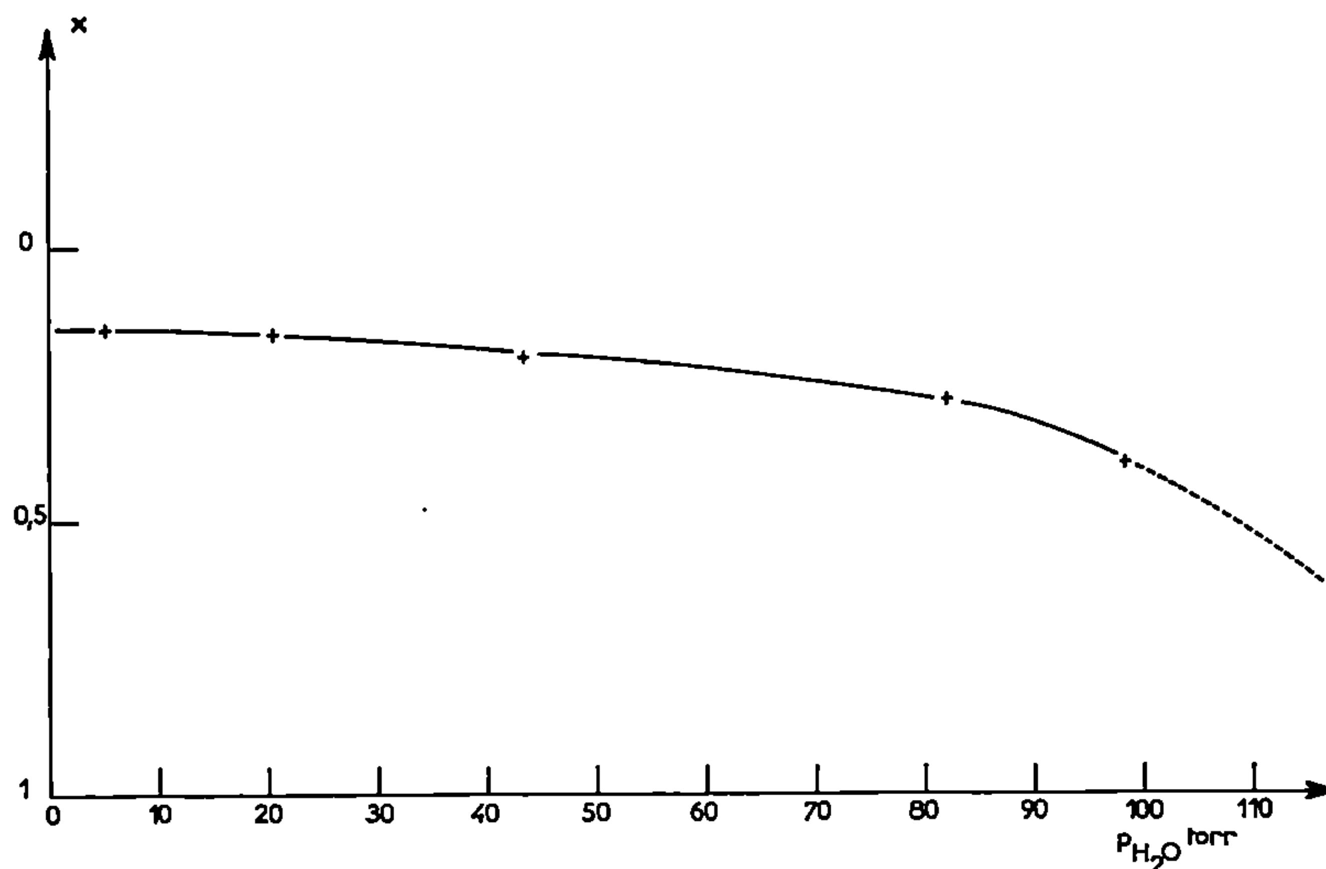


Fig. 2. — Courbe de la variation du degré d'hydratation x à 199,5°C en fonction de la pression.

de température effectuée par paliers successifs et rapprochés. A chaque stabilisation de ce paramètre, correspond une stabilisation de la masse de l'échantillon constitué exclusivement dans tous les cas par de l'oxyde hydraté.

2. Conversion de l'hydroxyde en oxyde sans variation de masse. — Portons en fonction de la pression les valeurs x de la teneur en eau de l'oxyde correspondant à ses divers hydrates révélés par les paliers du faisceau de courbes précédent. On obtient, comme le montre la figure 2, une courbe dont l'extrapolation doit préciser les conditions de température et de pression pour lesquelles l'oxyde contient exactement une mole d'eau, ou, en d'autres termes, les conditions pour lesquelles la structure de l'hydroxyde se transforme sans qu'il y ait simultanément modification de la composition chimique globale du composé.

Nous avons vérifié par thermogravimétrie l'existence de cette transformation qui précède la déshydratation de l'oxyde en associant à la méthode classique une observation visuelle. Le passage de la couleur blanche de l'échantillon d'hydroxyde à la teinte ocre puis marron de

l'oxyde fut constaté dans certaines conditions de température et de pression sans toutefois que cette modification soit accompagnée par la moindre variation de masse. En opérant sous une pression de 89 torr, le changement de coloration s'est produit à 172°C; de même sous 20,5 torr, nous l'avons observé à 157°C. Il est bien évident que cette méthode doit être confirmée par diffraction des rayons X; toutefois, le changement de

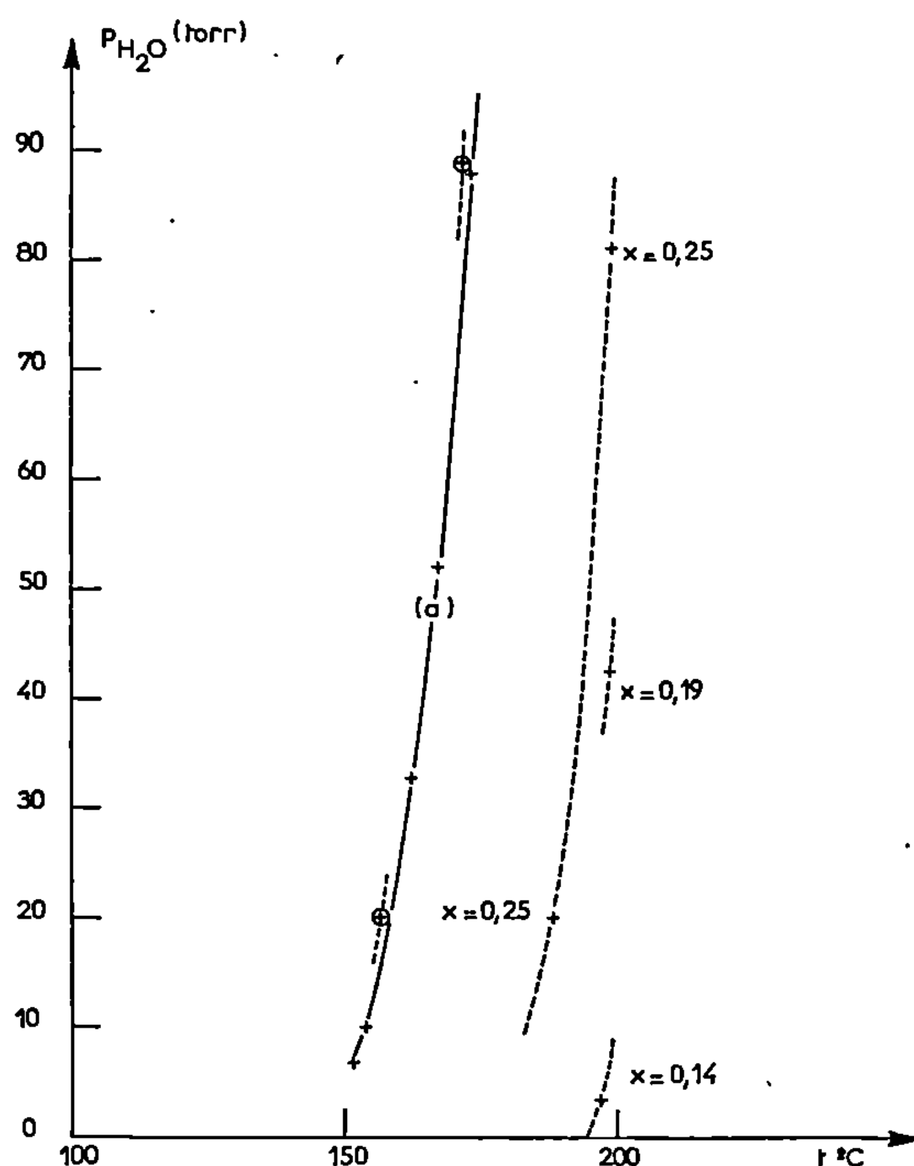


Fig. 3. — Diagramme pression-température du système Cd $(OH)_{2(s)}$-$H_2O_{(g)}$.

coloration est ici suffisamment typique pour que l'on puisse retenir cette observation. Remarquons enfin sur la figure 2 que l'extrapolation de la courbe $x = f(p_{H_2O})$ n'aboutit pas sous vide à la valeur zéro. Cela ne signifie nullement que l'oxyde anhydre ne puisse exister dans certaines conditions mais simplement qu'à la température de l'expérience, il n'existe pas de pression où il soit stable. Néanmoins, il s'agit ici de l'extrapolation d'une courbe, aussi sera-t-il nécessaire pour connaître plus précisément la variation de x, dans le domaine des faibles pressions, d'en faire l'étude expérimentale.

3. Diagramme pression-température. — L'ensemble des résultats précédents est regroupé sur la figure 3 qui, sans représenter le diagramme pression-température dans son intégrité, en donne toutefois une idée assez précise.

Les points expérimentaux signalant la transformation de l'hydroxyde en oxyde sans modification de la composition chimique globale se situent

immédiatement à gauche de la courbe (*a*) le long de laquelle fut détectée la déshydratation commençante [1]. A droite de cette courbe viennent s'implanter l'infinité des isostères correspondant aux hydrates CdO, xH_2O.

Ce diagramme, bien que très incomplet, permet toutefois de se rendre compte de l'évolution thermique de l'hydroxyde et servira de point de départ à l'étude cinétique de la conversion de l'hydroxyde en oxyde.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) J. C. Niepce, G. Watelle-Marion et D. Colson, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 632.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Hydroxycarbonates de terres rares* $Ln_2(CO_3)_x(OH)_{2(3-x)}.nH_2O$ (Ln = *terres rares*). Note (*) de M. **Paul Caro** et Mme **Michèle Lemaitre-Blaise**, présentée par M. Georges Chaudron.

On observe la formation d'hydroxycarbonates de terres rares $Ln_2(CO_3)_x(OH)_{2(3-x)}.nH_2O$ dans les systèmes Ln_2O_3-CO_2-H_2O pour $p\,CO_2 < 10^{-2}$ atm : du lanthane à l'europium, une phase bien cristallisée à symétrie pseudohexagonale de composition $2,3 > x > 1,0$; du gadolinium au lutétium, des phases mal définies de composition $1,5 > x > 1,0$.

Dans une Note précédente ([1]), nous avons décrit les phases solides à l'équilibre sous une atmosphère de gaz carbonique dans les systèmes ternaires oxydes de terres rares-gaz carbonique-eau. Ce sont des carbonates hydratés normaux $Ln_2(CO_3)_3.nH_2O$. Nous décrivons, dans la présente Note, les phases obtenues sous une pression de CO_2 inférieure à une atmosphère.

L'étude expérimentale est effectuée dans les conditions et dans l'appareillage décrit précédemment ([1]). Les produits de départ sont les carbonates normaux et les hydroxydes. Ils sont dispersés dans l'eau et équilibrés à $23 \pm 1^{\circ}C$ avec des mélanges CO_2/azote (10^{-2} atm $< p\,CO_2 < 1$ atm), avec l'air ($p\,CO_2 = 3.10^{-4}$ atm) et avec de l'argon pur ($p\,CO_2 \leqslant 10^{-6}$ atm). Les difficultés rencontrées dans cette étude sont :

— la vitesse de réaction; certaines transformations extrêmement lentes nécessitent plusieurs semaines d'équilibrage;

— le séchage; la séparation de la phase solide et du liquide s'effectue sous l'atmosphère étudiée, mais cette atmosphère étant saturée d'eau, il est nécessaire de choisir arbitrairement les conditions du séchage. Il a été effectué dans la même atmosphère mais sèche, à la température ordinaire. Si le produit en équilibre avec la phase aqueuse est hydraté, le séchage peut conduire à sa décomposition. On ne peut pas être absolument certain, dans ces conditions, que la phase solide étudiée correspond à celle qui est réellement en équilibre avec l'eau et le gaz.

Après réaction, les produits sont analysés par décomposition thermique sous courant d'oxygène. Les rapports CO_2/Ln_2O_3 et H_2O/Ln_2O_3 caractérisent la composition. Le dernier rapport correspond à la somme $(OH^-) + H_2O$.

Les hydroxydes en suspension dans l'eau absorbent le CO_2 et se transforment en carbonates normaux si $p\,CO_2 > 10^{-1}$ atm. La réaction est cependant lente pour Er, Tm, Yb, Lu. Si $p\,CO_2 = 10^{-2}$ atm, le rapport CO_2/Ln_2O_3 est compris entre 1,3 et 1,7 pour Er, Tm, Yb, Lu et le produit est amorphe. Les autres terres rares et l'yttrium donnent des carbonates normaux. Dans l'air, les hydroxydes absorbent lentement le CO_2 et du lanthane à l'europium se transforment en un composé à diagramme de

rayons X caractéristique, décrit plus loin, et correspondant à un rapport CO_2/Ln_2O_3 voisin de 2,0. De Gd à Lu, la teneur en CO_2 du produit n'est jamais inférieure à $CO_2/Ln_2O_3 = 1{,}0$ et elle peut atteindre 1,5 selon les expériences qui sont difficilement reproductibles. La majorité d'entre elles donne des valeurs voisines de 1,0. Les produits sont généralement amorphes, mais on obtient parfois quelques raies faibles. La difficulté provient de l'extrême variabilité de la teneur en eau, le rapport H_2O/Ln_2O_3 variant à l'analyse entre 3 et 16. Ces produits sont difficiles à manipuler car leur composition dépend fortement du degré hygrométrique de l'atmosphère avec laquelle ils échangent de l'eau très rapidement. Le spectre d'absorption infrarouge $(Gd_2(OH)_4CO_3.H_2O)$ montre une bande OH^- très nette à 3 615 cm^{-1}. Le spectre du CO_3^{2-} présente des bandes larges : 1505 et 1390 cm^{-1} (dédoublement de ν_3 de CO_3^{2-} en symétrie D_{3h}), 1070 cm^{-1} (ν_1), 850 cm^{-1} (ν_2) et 705 cm^{-1} (ν_4). ν_4 n'est pas dédoublée alors que pour les carbonates normaux ν_4 est fortement dédoublée (760 et 680 cm^{-1}) et moins fortement pour « Ln (OH) CO_3 » (720 et 690 cm^{-1}) ([2]).

Les carbonates normaux dans la série des terres rares sont tous stables si $p\,CO_2 > 10^{-2}$ atm, mais dans l'air, on observe l'hydrolyse rapide des carbonates de Pr et Nd (24 h) et celle moins rapide des carbonates de Sm et Eu (8 jours). Le produit d'hydrolyse possède un diagramme de rayons X caractéristique et sa composition correspond à CO_2/Ln_2O_3 compris entre 2,3 et 2,0 et H_2O/Ln_2O_3 compris entre 1,7 et 1,0. La formule est donc voisine de Ln (OH) CO_3. Ce produit est identique à celui obtenu par équilibrage des hydroxydes correspondants dans l'eau, à l'air. Il est stable à l'air jusqu'à 150°C. Les carbonates de terres yttriques du Gd au Lu sont très résistants à l'hydrolyse, de même que le carbonate de lanthane. Après plusieurs semaines d'équilibrage le rapport CO_2/Ln_2O_3 est voisin de 2,8 et le diagramme de rayons X à peine altéré (élargissement des raies). Nous pensons que la cinétique d'hydrolyse est très lente pour ces composés puisque les hydroxydes sous la même pression de CO_2 donnent des composés complètement différents.

Sous argon, l'hydrolyse prolongée des carbonates normaux (Pr à Eu) permet de réduire la quantité de CO_2 dans la phase solide. Après cinq semaines, le rapport $CO_2/Ln_2O_3 = 1{,}0 \pm 0{,}05$ et le rapport H_2O/Ln_2O_3 est compris entre 4 et 7 dépendant visiblement des conditions du séchage. Les autres carbonates y compris le lanthane se comportent comme dans l'air.

Le produit d'hydrolyse conserve sensiblement le même spectre de rayons X bien que la composition varie de $CO_2/Ln_2O_3 = 2{,}3$ à $CO_2/Ln_2O_3 = 1{,}0$). Deux interprétations sont possibles, ou bien le produit correspond au mélange d'une phase cristallisée et d'une ou plusieurs phases amorphes, ou bien il s'agit d'un système non stœchiométrique correspondant à la formule $Ln_2(CO_3)_x(OH)_{2(3-x)}.n\,H_2O$; $2{,}3 \geqq x \geqq 1{,}0$ $n = 0{,}5$ pour $x = 2{,}3$ et $5 > n > 2$ pour $x = 1{,}0$.

TABLEAU.

Diagramme de poudre (Cu K_α) *pour* $Nd_2(CO_3)_x(OH)_{2(3-x)}.nH_2O$.

$\sin^2\theta \times 10^4$ ($x > 2,0$).	$\sin^2\theta \times 10^4$ ($x = 1,0$).	I ([a]).	$h\,k\,l$ (orthorh.).	$\sin^2\theta \times 10^4$ ([b]) (orthorh. calculés).	$h\,k\,l$ (hexag.).	$\sin^2\theta \times 10^4$ ([c]) (hexag. calculés).
199,7	204,5	f	1 1 0	199	1 0 1	199
329,7	335,3	F	1 0 1	331	2 0 0	332
445,7	452,2	mF	1 1 1	446	2 0 1	448
545,0	551,2	m	1 2 0	544	1 0 2	547
703,0	710,7	F	0 2 1	707	2 1 1	697
					1 1 2	713
867,0	873,5	m	3 1 0	871	3 0 1	863
972,9	983,0	f	0 0 2	988	2 2 0	996
1 039,9	1 046,1	f	2 2 1	1 043	0 0 3	1 044
					2 1 2	1 045
1 110,2	1 120,1	F	3 1 1	1 118	2 2 1	1 112
					1 0 3	1 127
1 304,8	1 321,5	ff	2 0 2	1 324	4 0 0	1 328
1 418,5	1 428,9	mF	2 1 2	1 439	4 0 1	1 444
1 512,6	1 523,8	mF	1 2 2	1 532	3 1 2	1 543
1 606,0	1 615,7	m	2 3 1	1 618	2 1 3	1 625
1 686,9	1 698,3	f	4 1 1	1 706	3 2 1	1 693
1 776,0	1 787,7	m	2 2 2	1 784	3 0 3	1 791
					4 0 2	1 792
1 833,1	1 843,6	f	3 1 2	1 859	0 0 4	1 856
2 017,1	2 033,8	f	3 3 1	2 038	2 2 3	2 040
					3 2 2	2 041

([a]) F : fort; m : moyen; *f* : faible.

([b]) $a = 8,41$ Å, $b = 7,19$ Å, $c = 4,91$ Å.

([c]) $a = 8,46$ Å, $c = 7,16$ Å.

Un corps analogue a été préparé par Sawyer ([3]) par action de l'urée sur une solution de chlorures de terres rares. Il est obtenu pour toute la série et x varie de 2,16 à 2,02, n de 0,2 à 0,8. La structure est orthorhombique et proche de celle du minéral ancylite (M^{2+}, Ln^{3+}) $(OH^-)_2(CO_3^{2-})_2.H_2O$. Les diagrammes de poudre de Sawyer ([4]) sont proches des nôtres pour $x > 2,0$, mais cependant différents. Pour $x < 2,0$ la position des raies varie, indiquant une légère déformation de la maille. Comme le montre le tableau, il est difficile d'indexer rigoureusement nos diagrammes sur les indices donnés par Sawyer. Pour le composé du néodyme par exemple, on peut choisir une maille orthorhombique approximative $a = 8,4_1$ Å, $b = 7,1_9$ Å, $c = 4,9_1$ Å, ou plus simplement une maille hexagonale $a = 8,4_6$ Å, $c = 7,1_6$ Å. Le diagramme de poudre est plus net (présence de raies en retour) pour $CO_2/Ln_2O_3 = 1,0$ et il n'y a aucune trace de raies du carbonate normal bien cristallisé pour $CO_2/Ln_2O_3 = 2,3$. D'autre part, le spectre d'absorption optique des composés du néodyme est inchangé, quand x passe de 2,0 à 1,0 et ce spectre est moins compliqué que celui du carbonate octohydraté où le néodyme occupe deux sites cristallographiques différents.

Les variations du diagramme de poudre et les spectres d'absorption optique sont en faveur d'une phase non stœchiométrique dans l'intervalle de composition considéré.

La présente étude illustre la complexité des phases formées dans le système Ln_2O_3-CO_2-H_2O sous faibles pressions partielles de CO_2. Les composés décrits pourraient jouer un rôle important dans la géochimie des éléments des terres rares.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) P. CARO, M. LEMAITRE-BLAISE et F. TROMBE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1594.

(2) P. CARO, J.C. ACHARD, O. DE POUS, *Colloque international du C. N. R. S. sur les éléments des terres rares*, Paris, mai 1969 (à paraître).

(3) J. O. SAWYER, Paper 8 in *The Solid State Chemistry of Rare Earth Oxides*, Research Report COO 1109-22, Arizona State University, Tempe, 1966.

(4) J. O. SAWYER, Communication personnelle.

(*Laboratoire des Terres Rares du C. N. R. S.*,
1, *place Aristide-Briand*,
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Dosage de l'eau dans l'hydroxyapatite à haute température.* Note (*) de M. **Paul-V. Riboud**, présentée par M. Georges Chaudron.

Diverses méthodes de dosage permettent de montrer que l'hydroxyapatite perd de l'eau de façon réversible sans destruction du réseau entre 1100°C et sa température de décomposition. Elle contient alors moins d'eau que ce qui correspond à la formule théorique 10 CaO.3 P_2O_5.H_2O.

La formule type de l'hydroxyapatite est 10 CaO.3 P_2O_5.H_2O. Cependant au voisinage de la température ordinaire, les échantillons, préparés par voie aqueuse ou à partir d'hydrates, ont des teneurs en eau bien supérieures à celle correspondant à la formule

Wallaeys [1] a montré que l'hydroxyapatite contient encore, à 900-1000°C, 1 mole d'eau par formule type. Ce résultat satisfaisait particulièrement certains cristallographes [2] qui repoussaient l'idée de composés mixtes, oxyapatites-hydroxyapatites. Or par une étude thermogravimétrique nous avons constaté que : au-dessus de 1000°C, l'hydroxyapatite continue à perdre de l'eau de façon réversible sans pour autant se décomposer. Nous avons donc cherché à déterminer la quantité d'eau minimum qu'elle peut contenir.

1. Méthode expérimentale. — Les échantillons sont préparés par synthèse en phase solide comme décrit précédemment [3]. Ils contiennent plus de 99 % d'hydroxyapatite dans laquelle le rapport molaire $CaO/P_2O_5 = 3{,}33$.

La fixation de l'eau dans le réseau est contrôlée par la mise en équilibre d'échantillons frittés très denses, a température constante, avec une atmosphère d'oxygène saturé en vapeur d'eau à 40°C suivant la technique précédemment décrite.

Problèmes de dosages de l'eau. — Les difficultés expérimentales du dosage de la quantité d'eau des échantillons proviennent de :

— la faible valeur de la teneur en eau (0,5 à 1,5 % en poids);

— la lenteur de la décomposition thermique simple à température inférieure à 1500°C, même si l'atmosphère environnante a une très faible pression partielle de vapeur d'eau : il faut plus d'un jour pour décomposer un échantillon fritté de quelques centigrammes à 1470°C.

En général, la méthode la plus directe pour étudier l'eau d'un échantillon est la détermination de l'évolution du départ d'eau par paliers de températures, croissantes par exemple, dans une thermobalance. C'est en effet celle que nous avons utilisée pour montrer que de l'eau continue à se dégager d'un échantillon porté au-dessus de 1000°C dans l'air non desséché, sans provoquer de décomposition de l'hydroxyapatite. Par contre, cette méthode n'a pu être employée pour l'étude de l'eau dégagée lors de

la décomposition thermique. En effet, la lenteur de la réaction est telle que, au départ d'eau à mesurer, se superpose de façon non négligeable la perte de poids due à la vaporisation lente de l'échantillon ou du matériau du creuset.

Nous avons donc procédé comme suit :

1° Mise en équilibre de l'échantillon dans les conditions de température et pression de vapeur d'eau souhaitées.

2° Refroidissement très rapide après avoir balayé l'espace laboratoire du four par de l'argon sec, pour éviter une reprise d'eau pendant la traversée des parties froides du four.

3° Analyse de la quantité d'eau totale contenue dans l'échantillon.

Méthodes de dosage utilisées :

a. Méthode de Wallaeys (¹). — C'est une étude gravimétrique de la réaction de substitution des ions fluor aux ions oxhydriles lorsqu'on calcine au rouge l'hydroxyapatite en présence de fluorure de calcium.



$$[3\,CaO.P_2O_5]_3Ca(OH)_2 + F_2Ca \rightarrow (3\,CaO.P_2O_5)_3CaF_2 + CaO + H_2O,$$

F_2Ca est desséché à 1000°C dans l'argon sec. Le mélange intime avec l'hydroxyapatite à étudier est effectué en boîte à gants sèche. La réaction se déroule à 1000°C en atmosphère d'argon sec pendant 6 h.

Cette méthode pourrait être critiquée puisqu'on n'a jamais étudié la possibilité pour la fluorapatite stœchiométrique de contenir ou non de l'eau à haute température. Nous avons donc également mis au point un dosage plus direct.

b. Décomposition thermique. — C'est une gravimétrie de l'eau dégagée lors de la décomposition à 1650°C en atmosphère d'oxygène desséché sur P_2O_5. L'ensemble expérimental a été essayé d'abord en utilisant la réaction de décomposition de $Ca(OH)_2$. Nous avons pu contrôler que l'eau dégagée correspond bien à la perte de poids de l'échantillon. Dans le cas de l'hydroxyapatite, seule a été possible la pesée de l'eau dégagée; de très petites éclaboussures du liquide résultant de la décomposition empêchent une mesure valable de la perte de poids de l'échantillon. On vérifie que toute l'eau s'est bien dégagée en portant vers 1300°C les produits de décomposition et en constatant que seuls recristallisent les phosphates anhydres $3CaO.P_2O_5$ et $4CaO.P_2O_5$.

2. Résultats. — Les deux méthodes de dosage d'eau : substitution F^- à OH^- et décomposition thermique ont donné des résultats en très bon accord et la méthode de Wallaeys se trouve encore confirmée. On peut en déduire indirectement que l'eau ne reste pas facilement dans la maille de la fluorapatite à 1000°C.

a. Eau de « constitution à haute température ». — Dans une précédente étude nous avons trouvé que la température de décomposition de l'hydroxy-

apatite sous une pression partielle de vapeur d'eau de 55 mm de mercure (correspondant à la saturation à 40°C) est de 1458 ± 10°C. On a donc étudié la teneur en eau d'un échantillon porté dans cette atmosphère à température légèrement inférieure (1440°C). Les résultats sont reportés dans le tableau. On trouve environ 0,77 % d'eau alors que la formule $10CaO.3P_2O_5.H_2O$ correspond à 1,8 %.

TABLEAU.

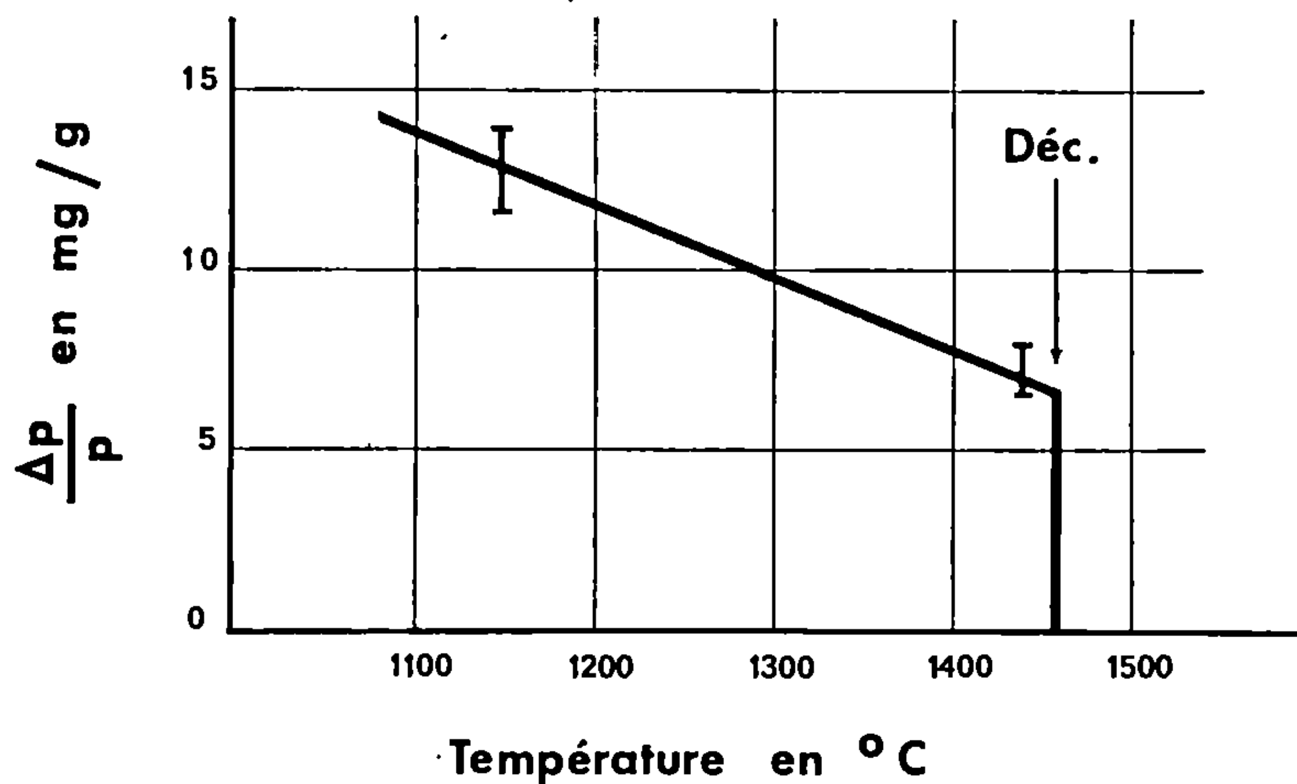
Échantillons mis en équilibre sous p_{H_2O} = 55 mm Hg.	Décomposition thermique à 1650° C.		Méthode de Wallaeys.		Thermobalance.	
	% H_2O.	Nombre de Mesures.	% H_2O.	Nombre de Mesures.	% H_2O.	Nombre de Mesures.
(1) Eau de constitution 1440°C...	0,70 ± 0,10	4	0,77 ± 0,05	2	–	–
(2) Eau totale à 1150°C........	1,24 ± 0,15	3	1,24 ± 0,10	2	–	–
Eau supplémentaire (2)-(1) entre 1440 et 1150°C.........	0,54 ± 0,25	–	0,47 ± 0,15	–	0,55 ± 0,2	5

Nous pensons que nous avons affaire à une « eau de constitution » car le départ de cette eau s'accompagne d'une destruction du réseau de l'hydroxyapatite.

b. Eau fixée à plus basse température. — Un échantillon refroidi dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau depuis la température de décomposition et jusqu'à 1000°C, fixe de l'eau de façon réversible. L'évolution de cette eau suivie à la thermobalance est représentée sur la figure. Au-dessus de 1100°C, la teneur en eau d'équilibre dans des conditions données est atteinte en des temps de l'ordre de quelques minutes pour un échantillon très compact de 1 g. Dans toutes les mesures, les paliers de températures sont de plusieurs heures.

On trouve qu'en moyenne l'hydroxyapatite fixe, entre sa température de décomposition et 1100°C, 0,19 ± 0,05 % d'eau par 100°C d'abaissement de température. Cette fixation d'eau est parfaitement réversible et reproductible : pour chaque palier de température l'équilibre a été atteint des deux côtés. En dessous de 1100°C, l'évolution de l'eau lors d'un changement des conditions d'équilibre devient beaucoup plus lente. On retrouve cependant pour un échantillon mis en équilibre à 1000°C sous p_{H_2O} = 55 mm de mercure une teneur globale en eau de 1,6 %. Ce résultat avait déjà été obtenu par Wallaeys [1] en partant d'hydroxyapatite préparée par précipitation à température ordinaire et chauffée à 1000°C.

Nous avons l'intention d'étudier ultérieurement la possibilité de déceler des différences de mode de liaison, à la température ordinaire entre les molécules d'eau fixées de façon différente à haute température : eau de constitution et eau absorbée de façon réversible au-dessus de 1100°C.



Évolution de l'eau de l'hydroxyapatite pour $p_{H_2O} = 55$ mm de mercure.

Nous avons donc vérifié que la trempe permet de conserver également cette eau supplémentaire :

Nous avons appliqué à des échantillons trempés depuis 1150°C les deux méthodes de dosage utilisées pour l'eau de constitution.

Les résultats obtenus par ces méthodes et ceux obtenus directement par thermogravimétrie sont cohérents (*cf.* tableau), prouvant ainsi que la trempe n'affecte pas de façon notable la teneur en eau.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) R. Wallaeys, *Ann. Chim.*, 7, 1952, p. 808-848.
(2) D. Mc Connel, *Amer. Mineral.*, 22, 1937, p. 977.
(3) P. Riboud, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1054.
(4) P. Riboud, *Bull. Soc. chim. Fr.* 1968,, p. 1701-1703.

(*Département de Physicochimie métallurgique,*
Institut de Recherches de la Sidérurgie,
57-*Maizières-les-Metz, Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les systèmes* GeS_2-MS ($M = Ba^{2+}$, Sr^{2+}, Ca^{2+}). Note (*) de M. **Michel Ribes**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes GeS_2-MS permet de mettre en évidence les trois phases cristallines : Ba_2GeS_4, Sr_2GeS_4, Ca_2GeS_4. Ces composés sont caractérisés par leurs diagrammes Debye-Scherrer et par leurs spectres infrarouges. Quelques propriétés chimiques sont comparées.

Dans une Note précédente [1] nous avons présenté les résultats obtenus dans l'étude du binaire GeS_2-BaS. Nous nous proposons ici de développer l'étude des deux autres binaires GeS_2-SrS et GeS_2-CaS.

Les sulfures de départ, disulfure de germanium GeS_2 et monosulfures alcalinoterreux SrS, CaS ont été préparés et analysés selon des méthodes déjà décrites [(1), (2)]. Il en est de même pour la constitution des mélanges des sulfures GeS_2 et MS, suivant des rapports $n = GeS_2/MS$ variables, dont les réactions sont étudiées en tubes de silice scellés sous vide.

Pour ces deux autres systèmes, l'analyse radiocristallographique montre qu'il apparaît dans chacun d'eux une phase nouvelle cristallisée, pour la valeur $n = 1/2$, de formules respectives Sr_2GeS_4 et Ca_2GeS_4.

Le tableau suivant donne, pour ces deux phases, la valeur des distances réticulaires en angströms et les intensités relatives des principales raies de leur spectre Debye-Scherrer.

Sr_2GeS_4 : 5,917 (10); 5,104 (30); 4,614 (20); 4,308 (15); 3,368 (80); 3,164 (15); 2,945 (50); 2,696 (100); 2,650 (15); 2,550 (45); 2,415 (10); 2,305 (50); 2,110 (10); 2,055 (50); 2,013 (10); 1,947 (15); 1,784 (30); 1,753 (15); 1,681 (15); 1,607 (15).

Ca_2GeS_4 : 6,804 (5); 5,229 (25); 4,995 (15); 4,623 (10); 4,095 (20); 4,029 (5); 3,684 (30); 3,358 (80); 3,329 (80); 3,144 (15); 3,066 (45); 2,995 (30); 2,873 (25); 2,616 (10); 2,587 (15); 2,497 (20); 2,417 (10); 2,345 (100); 2,312 (25); 2,224 (20); 2,189 (50); 2,130 (25); 2,047 (55); 2,011 (20); 1,985 (80); 1,856 (15); 1,802 (60); 1,787 (35); 1,745 (20); 1,665 (10); 1,644 (10); 1,575 (10).

Nous avons indexé l'ensemble des raies de diffraction du thiogermanate de calcium [3]. Il est à noter que nous retrouvons ici les résultats de G. Rocktäschel, W. Ritter et A. Weiss [4] qui préparent Ca_2GeS_4 par action du soufre sur le germaniure de calcium Ca_2Ge.

Quelques propriétés chimiques de ces différentes phases ont été étudiées. Il est à signaler tout d'abord, que ces thiogermanates se dégradent à l'air, avec dégagement d'hydrogène sulfuré.

Les études du comportement thermique sous courant d'azote R, sous courant d'oxygène sec et sous courant de vapeur d'eau sont conduites par analyse thermogravimétrique. L'interprétation des résultats est faite en fonction de la variation pondérale et des données de l'analyse radiocristallographique et infrarouge.

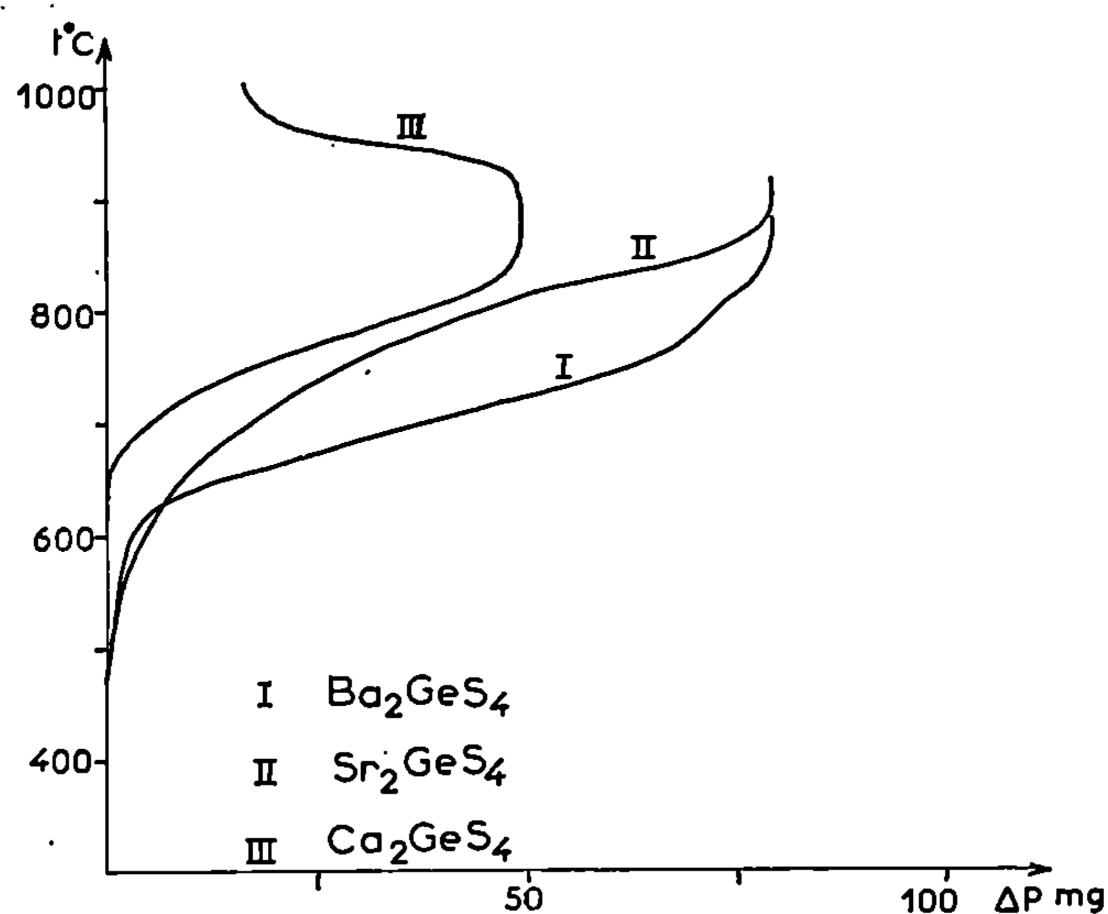


Fig. 1.

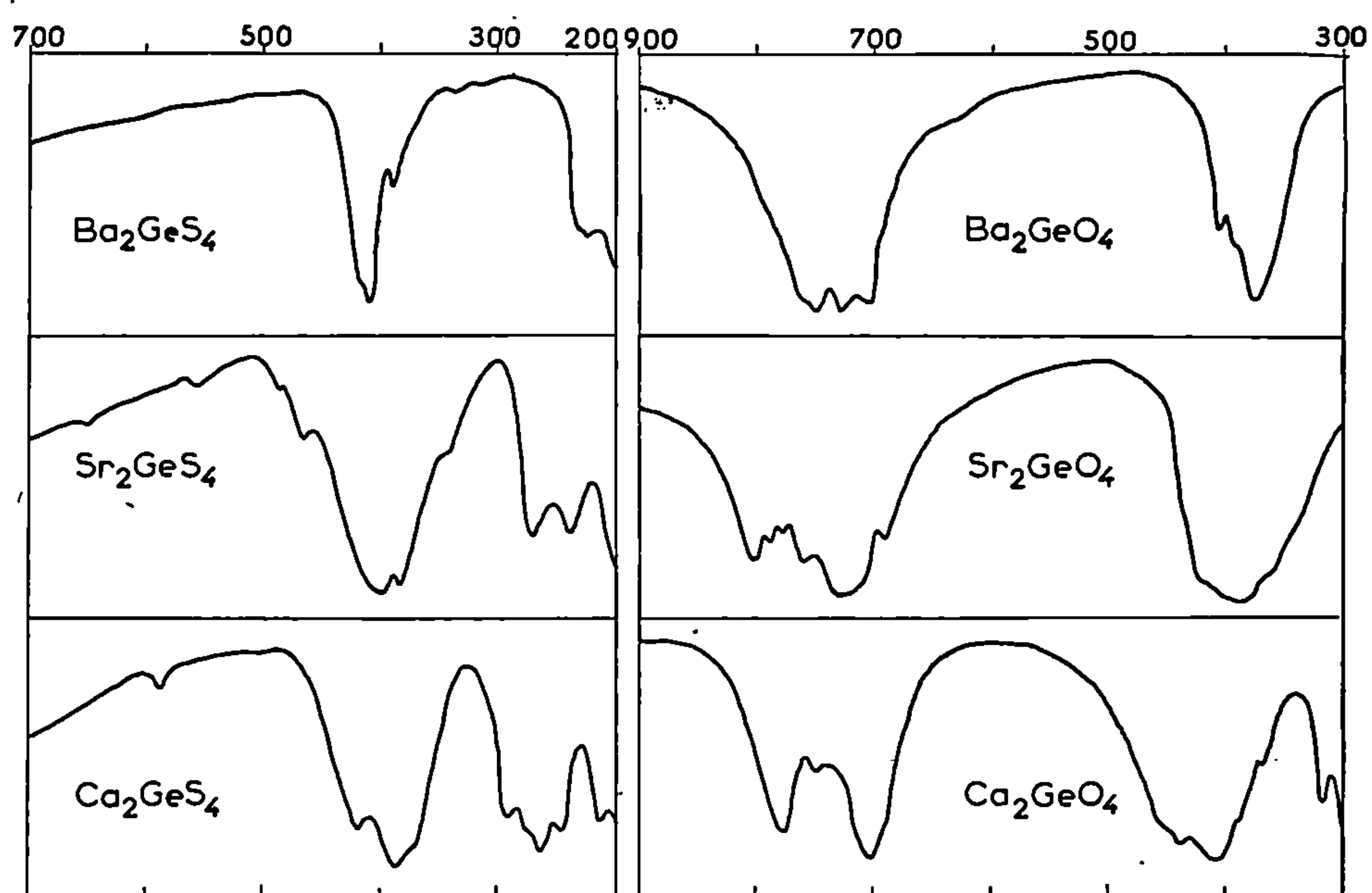
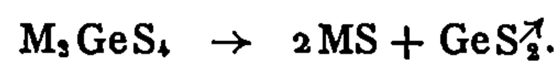


Fig. 2.

Pour le processus de dégradation thermique sous azote « R » nous pouvons envisager la réaction suivante :



$$M_2GeS_4 \rightarrow 2\,MS + GeS_2\nearrow.$$

La température de début de décomposition décroît quand on passe du thiogermanate de baryum ([1]) au thiogermanate de calcium. Les valeurs respectives étant 750°C pour Ba_2GeS_4, 700°C pour Sr_2GeS_4 et 670°C pour Ca_2GeS_4.

A l'oxydation, le comportement de Sr_2GeS_4 est analogue à celui de Ba_2GeS_4 et on peut envisager pour ces deux composés la réaction globale suivante :



$$4M_2GeS_4 + 55/2\,O_2 \rightarrow 7BaSO_4 + BaGe_4O_9 + 9SO_2\nearrow.$$

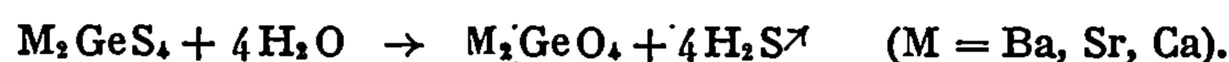
Par contre, comme le montre la figure 1 (thermogramme III) le thiogermanate de calcium a un comportement différent. Nous pouvons retenir, pour décrire l'ensemble de la réaction, l'équation globale suivante :



$$Ca_2GeS_4 + 13/2\,O_2 \rightarrow CaSO_4 + CaGeO_3 + 3SO_2\nearrow.$$

La caractérisation des composés intermédiaires qui paraissent se former est actuellement en cours.

Par action de la vapeur d'eau, à température supérieure à l'ambiante, nous avons passage à l'orthogermanate correspondant suivant l'équation



$$M_2GeS_4 + 4H_2O \rightarrow M_2GeO_4 + 4H_2S\nearrow \quad (M = Ba, Sr, Ca).$$

Par ces résultats nous sommes en complet désaccord avec Ruyen, Wilhelmi et Kreber ([5]). Ces derniers signalaient l'existence de thiogermanates M_2GeS_4 et proposaient comme réaction avec l'oxygène le passage à l'orthogermanate M_2GeO_4. Comme nous venons de le voir les processus en atmosphère sèche diffèrent des composés du baryum et du strontium à celui du calcium et par ailleurs c'est seulement par action de la vapeur d'eau que se fait le passage à l'orthogermanate.

La comparaison des spectres infrarouges de ces thiogermanates (pris, soit en suspension dans le « nujol », soit en pastilles de CsBr), avec ceux des orthogermanates correspondants ([6]) (*fig.* 2) permet d'envisager également pour ces composés l'existence de groupements tétraédriques isolés, GeS_4^{4-}.

Nous pouvons donc parler d'orthothiogermanates alcalinoterreux M_2GeS_4.

(*) Séance du 22 septembre 1969.

([1]) M. Maurin et M. Ribes, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1461.
([2]) M. Maurin et M. Ribes, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1876.
([3]) M. Ribes, E. Philippot et M. Maurin, *Colloque sur les méthodes analytiques par rayonnements X*, Montpellier, 6-9 mai 1969.
([4]) G. Rocktäschel, W. Ritter et A. Weiss, *Z. Naturf.*, 19 *b*, 1964, p. 958.
([5]) P. Ruyen, G. Wilhelmi et Kreber, *Naturwis.*, 13, 1965, p. 390.
([6]) P. Tarte, *Thèse*, Bruxelles, 1965.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence et les modes d'obtention des trialcoylphosphine-chloroborane* $R_3P \rightarrow BCl_nH_{3-n}$. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laussac, Gérard Jugie** et **Jean-Pierre Laurent**, transmise par M. Fernand Gallais.

Deux méthodes simples de préparation des composés d'addition des chloroboranes H_2BCl et $HBCl_2$ avec les trialcoylphosphines R_3P sont proposées. La nature des composés ainsi obtenus est précisée par spectroscopie de R. M. N. (B^{11} et P^{31}).

Si les composés d'addition des mono- et dichloroboranes avec les amines tertiaires — $R_3N.BClH_2$ et $R_3N.BCl_2H$ — sont actuellement bien connus ([1]), il semble au contraire que les combinaisons homologues formées par les phosphines tertiaires — $R_3P.BCl_2H$ (I) et $R_3P.BCl_2H$ (II) — n'aient fait encore l'objet d'aucune description dans la littérature. Il faut d'ailleurs noter qu'en ce qui concerne les termes plus simples dans lesquels le rôle de donneur est respectivement tenu par l'ammoniac et la phosphine la situation est inversée : seuls sont connus les composés d'addition de PH_3 ([2]).

C'est pour disposer de tous les termes de la série $R_3P.BCl_nH_{3-n}$ et poursuivre l'examen systématique du comportement de la liaison $P \rightarrow B$ que nous avons entrepris l'étude des modes d'obtention des composés (I) et (II), en nous attachant plus particulièrement à rechercher des méthodes simples et de mise en œuvre facile. En définitive nous avons utilisé les réactions du N-chlorosuccinimide ou du trichlorure de bore sur le composé d'addition du borane avec les trialcoylphosphines.

Modes d'obtention. — Les qualités d'agent chlorant doux du N-chlorosuccinimide sont bien connues et, en particulier, Douglass ([1]) a montré qu'il était possible d'obtenir les trialcoylamine-monochloroborane à l'aide de la réaction



(1) $$R_3N.BH_3 + ClN(CH_3CO)_2 \rightarrow R_3N.BClH_2 + HN(CH_3CO)_2.$$

Cette réaction peut être directement transposée au cas des dérivés phosphorés :



(2) $$R_3P.BH_3 + ClN(CH_3CO)_2 \rightarrow R_3P.BClH_2 + HN(CH_3CO)_2.$$

Il est sans doute beaucoup plus intéressant de constater que le processus peut être poursuivi suivant le schéma



(3) $$R_3P.BClH_2 + ClN(CH_3CO)_2 \rightarrow R_3P.BCl_2H + HN(CH_3CO)_2$$

et qu'il conduit ainsi aisément au deuxième terme de la série.

Dans les deux cas un court chauffage à reflux de quantités équimoléculaires des produits de départ [$R_3P.BH_3$ ou $R_3P.BClH_2$ et $ClN(CH_3CO)_2$] en solution dans le benzène permet d'obtenir les produits cherchés avec des rendements quantitatifs et dans un état de pureté satisfaisant comme le montrent les spectres de R. M. N.

La seconde méthode utilisée peut être résumée sous la forme des deux schémas réactionnels



(4) $$3R_3P.BH_3 + BCl_3 \rightarrow 3R_3P.BClH_2 + 1/2\,B_2H_6,$$



(5) $$3R_3P.BClH_2 + BCl_3 \rightarrow 3R_3P.BCl_2H + 1/2\,B_2H_6.$$

Dans les deux cas les produits réactionnels mélangés à — 20°C sont lentement portés à la température ambiante. Nous avons condensé le diborane qui se dégage sur une phosphine tertiaire de telle sorte que le composé $R_3P.BH_3$ se trouve régénéré. L'examen des spectres de R. M. N. montre que les produits obtenus par les réactions (4) et (5) ne possèdent pas un aussi haut degré de pureté que ceux fournis par les réactions (2) et (3) : $R_3P.BClH_2$ contient en effet une petite quantité de $R_3P.BCl_2H$ et $R_3P.BCl_2H$ une faible quantité de $R_3P.BCl_3$.

Le composé de départ $R_3P.BH_3$ lui-même a été préparé suivant la méthode de Baldwin et Washburn [3], c'est-à-dire par déplacement de l'équilibre :



(6) $$R_3N.BH_3 + R_3P \rightleftharpoons R_3P.BH_3 + R_3N.$$

Spectres de résonance magnétique nucléaire (B^{11} et P^{31}). — Ces spectres permettent de caractériser entièrement et sans ambiguïté la nature des produits obtenus. En ce qui concerne le noyau B^{11}, on observe pour le composé (I) un sextuplet résultant de l'interaction entre le bore et, d'une part, la particule complexe formée par les deux noyaux

Tableau.

	B^{11}.				P^{31}.		Vib. valence B—H (cm^{-1}).	
	δ.	J_{B-H}.	J_{B-P}.	Mult.	δ.	Mult.	Antisym.	Sym.
$(C_2H_5)_3P.BH_3$	+42	96	64	8	+ 98	1	2 374	2 245
$(C_2H_5)_3P.BClH_2$ ...	+20	115	85	6	+106	1	2 420 / 2 390	2 270
$(C_2H_5)_3P.BCl_2H$ ...	+ 6	131	131	3	+114	1	2 445	–
$(C_2H_5)_3P.BCl_3$	— 3	–	164	2	+118	4	–	–

Les déplacements (δ) sont exprimés en parties par million (10^{-6}) par rapport à respectivement $(C_2H_5)_2O.BF_3$ externe (B^{11}) et P_4O_6 externe (P^{31}). Les constantes de couplage (J) sont exprimées en hertz (Hz). Les spectres de R. M. N. ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre opérant à 19,25 MHz pour B^{11} et 24,29 MHz pour P^{31}.

d'hydrogène ($I_T = 2/2$) et, d'autre part, le noyau P^{31} ($I = 1/2$). Pour le composé (II) on n'observe qu'un simple triplet (1 ; 2 ; 1) : cette figure de résonance, inattendue *a priori*, ne peut être attribuée qu'au fait que les deux constantes de couplage J_{B-H} et J_{B-P} sont égales comme dans le cas des composés $(RO)_3P.BH_3$ ou $(R_2N)_3P.BH_3$ (4). En ce qui concerne le noyau P^{31}, tous les complexes envisagés ici présentent dans leurs spectres un seul pic large, non résolu, si ce n'est pour le composé $R_3P.BCl_3$ dont le spectre est constitué par un quadruplet (1 ; 1 ; 1 ; 1). Dans tous les autres cas nous avons vérifié que la largeur des pics à mi-hauteur est compatible avec l'existence d'un quadruplet caractérisé par la constante de couplage J_{B-P} obtenue à partir des spectres de résonance de B^{11}, mais qui ne serait pas résolu.

Les valeurs des principaux paramètres issus de l'analyse des spectres de résonance (B^{11} et P^{31}) pour les termes en éthyle sont réunies dans le tableau. Nous y avons également fait figurer les valeurs caractéristiques des bandes de vibrations de valence infrarouge B—H.

Recherches effectuées dans le cadre de la R. C. P. 47 du C. N. R. S.

(*) Séance du 22 septembre 1969.

(1) *Cf.* par exemple J. E. Douglass, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 962; S. Ratajczak, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 487.

(2) J. E. Drake et J. Simpson, *J. Chem. Soc.*, 1968, p. 975.

(3) R. A. Baldwin et R. M. Washburn, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3549.

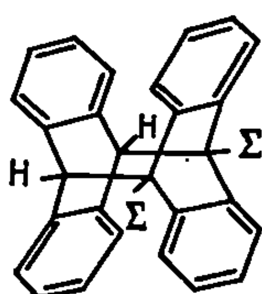
(4) E. F. Mooney et B. S. Thornhill, *J. Inorg. nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 2225; G. Jugie et J.-P. Laurent, non publié.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, *rue des Trente-Six-Ponts,* 31-*Toulouse,*
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réduction par le sodium en milieu* HMPT-THF *de dimères et monomères anthracéniques.* Note (*) de MM. **Pierre Labandibar**, **René Lapouyade** et **Henri Bouas-Laurent**, présentée par M. Henri Normant.

Le sodium en milieu HMPT-THF provoque la rupture des liaisons C—C en méso des dimères anthracéniques. A température ordinaire, l'anthracène conduit quantitativement au dihydro-9.10 anthracène et le diméthoxy-9.10 anthracène à l'anthraquinone.

Les dimères anthracéniques sont un modèle de tricyclododécane ([1]) dont la réactivité, largement conditionnée par la fragilité de la liaison C—C en méso [([2]), ([3])] a donné lieu à divers travaux ([4]).



H. Normant et coll. ([5]) ayant montré que l'action des métaux alcalins en milieu HMPT sur des polyphényléthanes comme $Ph_3C—CPh_3$ donnait naissance au carbanion Ph_3C^-, nous avons tenté d'appliquer cette réaction aux dimères anthracéniques, envisageant le cas du dianthracène (I), puis de l'un de ses dérivés (IX) particulièrement soluble pour un composé de ce type ([6]). Ceci nous a amenés à examiner également le comportement des monomères correspondants dans les mêmes conditions.

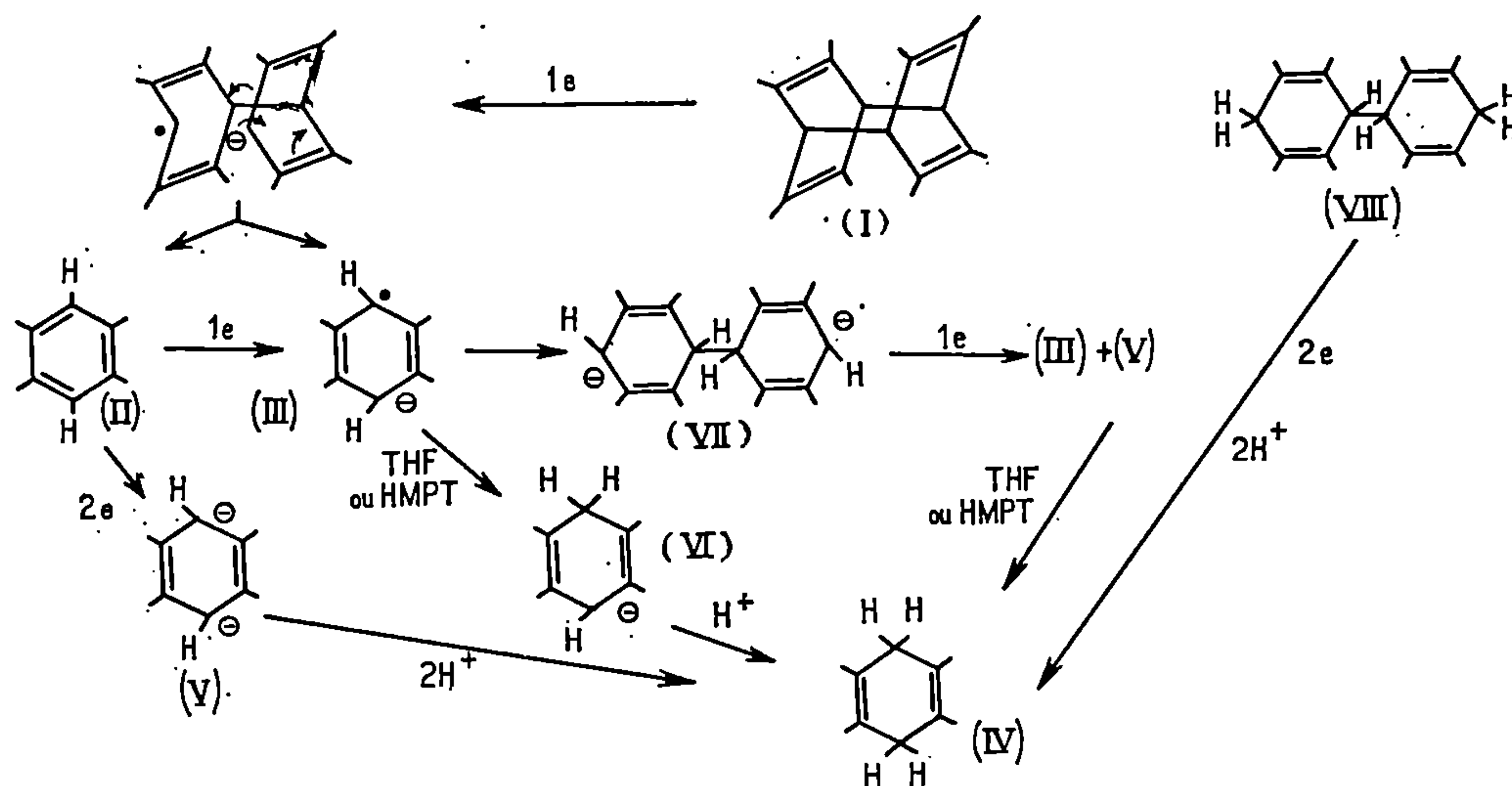
Nous avons utilisé le sodium ([7]) dans le HMPT, le plus souvent en présence de THF comme cosolvant, ce qui présente l'avantage d'augmenter la solubilité des composés étudiés et de permettre d'opérer à plus basse température qu'avec le HMPT seul ([8]).

1. Dianthracène (I) et anthracène (II). — On pouvait envisager, par addition d'un électron ([12]) au dimère de l'anthracène (I), une rupture d'une liaison méso suivie d'une aromatisation provoquant la scission de la deuxième liaison méso (*fig.* 1) et conduisant à une mole d'anthracène (II) et à l'anion radical (III). Ce dernier devait vraisemblablement se transformer en dihydro-9.10 anthracène (IV) et éventuellement en produit de réduction ultérieure (*fig.* 1).

Effectivement, à partir du dianthracène, dans les conditions décrites ci-dessus, nous avons isolé le dihydro-9.10 anthracène avec un rendement

de 98 %. L'anthracène, traité dans les mêmes conditions, conduit au même résultat.

Parmi les diverses voies conduisant de (II) à (IV), il est vraisemblable qu'interviennent des processus de transfert à deux électrons (passage par le dianion) et à un électron [(III) arrache un H au THF [9] pour donner (VI)]; (V) et (VI) peuvent être protonés par le HMPT [10] ou l'eau en fin de réaction. On pouvait envisager également le passage par le



dianion (VII) issu du couplage de (III), mais nous n'avons jamais isolé de tétrahydro-9.9'.10.10' dianthryle (VIII) même en solution saturée d'anthracène (2 g) dans le HMPT (70 cm³). Cependant (VIII) (8 %) accompagne (IV) (65 %) dans la réduction de (II) par le sodium dans le benzène à 75°. Dans notre cas, si (VII) se forme, il doit réagir immédiatement; en effet, nous avons vérifié que dans le mélange HMPT-THF, le tétrahydro-9.9'.10.10' dianthryle est quantitativement transformé en (IV). Cette observation est en bon accord avec les résultats d'autres auteurs [[11], [12], [13]].

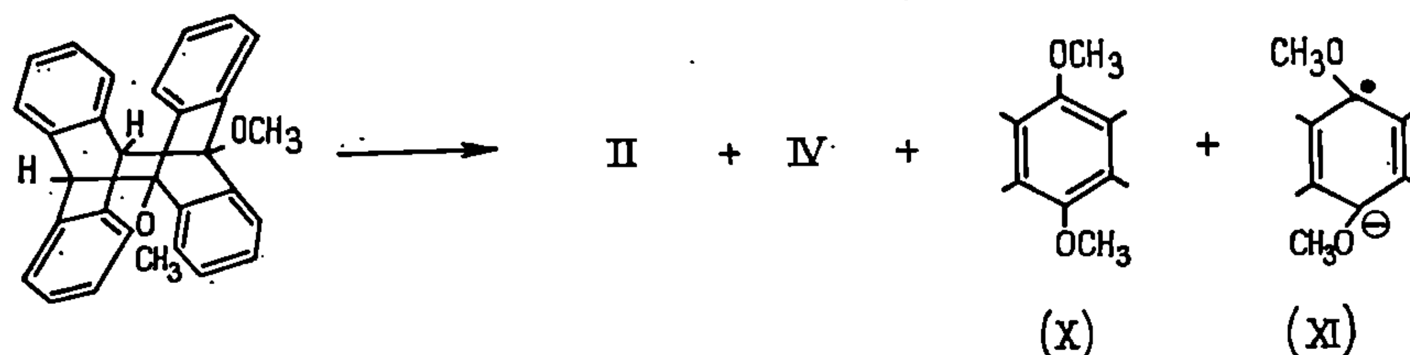
En outre, si l'on prolonge l'action du sodium sur l'anthracène dans le HMPT-THF, on n'obtient pratiquement pas de produits de réduction ultérieure (tétrahydro, hexahydroanthracènes) mais le rendement en dihydro-9.10 anthracène diminue et l'on récupère le composé de départ vraisemblablement par aromatisation de (IV) sous l'action des amidures [14].

2. Diméthoxy-9.10 dianthracène et diméthoxy-9.10 anthracène. — Le diméthoxy-9.10 dianthracène (IX) pouvait se prêter à une compétition entre la rupture de la liaison C—C en méso observée sur le dianthracène lui-même et la rupture de la liaison C—OCH_3; cette dernière est

suggérée par analogie avec la réaction de l'heptyloxytriphénylméthane étudiée par H. Normant et T. Cuvigny [15] :

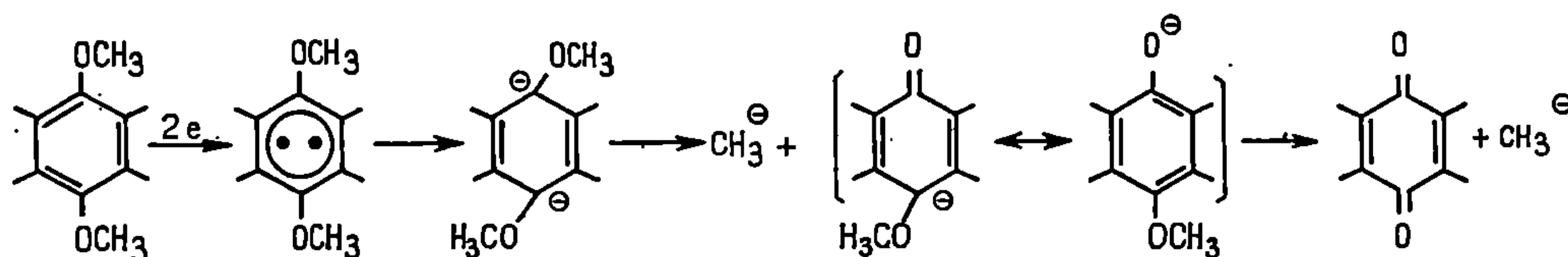


Si la rupture d'une liaison $C—OCH_3$ de (IX) intervenait seule, dans des conditions où la dépolymérisation thermique est exclue (basse température) on devrait observer, comme produits de la réaction, du dianthracène, du dianthryle et éventuellement leurs dérivés monométhoxylés. En revanche, la scission d'une liaison C—C en méso entraînerait, selon le processus déjà décrit, la formation des produits primaires (II), (IV), (X) et (XI).



Les résultats expérimentaux indiquent clairement que la scission de la liaison C—C méso précède la scission des liaisons C—O.

En effet, à —15°C, (IX) ($1,65.10^{-3}$ mole) donne naissance à du dihydro-9.10 anthracène (IV) ($1,50.10^{-3}$ mole), de l'anthracène (II) ($0,78.10^{-3}$ mole) et du diméthoxy-9.10 anthracène (X) ($0,75.10^{-3}$ mole). Nous n'avons pas observé de diméthoxy-9.10 dihydro-9.10 anthracène [16]. A 25°C, on isole (IV) ($0,55.10^{-3}$ mole), (II) ($0,84.10^{-3}$ mole), (X) ($0,04.10^{-3}$ mole) et de l'anthraquinone (XII) ($0,70.10^{-3}$ mole). Le diméthoxy-9.10 anthracène ($8,4.10^{-3}$ mole) traité dans les mêmes conditions, à 25°C, est transformé en anthraquinone (6.10^{-3} mole) [17]. Pour cette dernière réaction, on peut suggérer le schéma réactionnel suivant déjà proposé pour l'anisole [15] :



Ces résultats présentent un intérêt en synthèse. En effet, dans le mélange HMPT-THF, le dihydro-9.10 anthracène est obtenu quantitativement sans aucune difficulté opératoire, ce qui est un avantage par rapport à la réduction en d'autres milieux [18]. Dans les mêmes conditions on prépare le méthyl-9 dihydro-9.10 anthracène avec un rendement

de 60 %. Signalons aussi que, par action du chlorotriméthylsilane sur l'anthracène-sodium dans ce milieu, le triméthylsilyl-9 dihydro-9.10 anthracène est isolé avec un rendement de 80 %.

(*) Séance du 4 août 1969.

(1) Le dianthracène est un tétrabenzotricyclododécatétraène.

(2) La longueur C—C (méso) du dianthracène est égale à 1,62 ± 0,02 Å dans le dianthracène [structure radiocristallographique (3)].

(3) M. EHRENBERG, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 177.

(4) F. D. GREENE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 356; L. A. KAMINSKY, *Thèse*, Buffalo, 1954.

(5) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 1873.

(6) H. BOUAS-LAURENT et R. LAPOUYADE, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1061.

(7) Divers essais entrepris avec le lithium et le potassium nous ont donné de moins bons résultats qu'avec le sodium.

(8) Les résultats sont exprimés en produits isolés après chromatographie sur silice et/ou recristallisation.

(9) J. J. EISCH et W. C. KASTA, *Chem. and Ind.*, 1961, p. 470; N. D. SCOTT, J. F. WALKER et V. L. HANSLEY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 2442.

(10) H. NORMANT, T. CUVIGNY et G. MARTIN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 124.

(11) R. GERDIL et E. A. C. LUCKEN, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1961, p. 1966.

(12) G. DANN SARGENT et GLENN A. LUX, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1760.

(13) J. CHAUDURI, S. KUME, J. JAGUR-GRODZINSKY et M. SZWARF, *J. Amer. Chem. Soc.*, 23, 1968, p. 6421.

(14) T. CUVIGNY, J. NORMANT et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 258, série C, 1964, p. 3502.

(15) H. NORMANT et T. CUVIGNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3344.

(16) Ces dérivés ne semblent pas avoir été signalés dans la littérature.

(17) Rendement 88 %, compte tenu du composé de départ récupéré.

(18) R. G. HARVEY, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 238; VIRGIL L. HANSKY, Brevet U. S. nº 2.473.997, 2 juin 1949.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Remarques sur la relation entre les paramètres de résonance magnétique nucléaire et l'acidité de diverses amines nitro-aromatiques.* Note (*) de M. **Jean-Claude Halle**, Mme **Marie-Louise Filleux-Blanchard**, MM. **François Terrier**, **Robert Schaal** et **Gérard Jean Martin**, présentée par M. Henri Normant.

Les paramètres R. M. N. et l'acidité de diphénylamines sont comparés aux valeurs correspondantes des anilines. Une corrélation entre les valeurs de δ_{NH} et de pK_a est mise en évidence et les différences de comportement entre les deux séries sont discutées en relation avec les conformations. Dans les acides dinitro-2.4 diphénylamine carboxyliques la compétition entre la conjugaison et les effets stériques, ainsi que l'existence d'une chélation dans le cas de la substitution en ortho permettent de proposer une interprétation des spectres R. M. N. en fonction de l'acidité.

Plusieurs études R. M. N. des dérivés nitrés des N-alkylanilines ont été réalisées [([1]), ([2]), ([3])] et, dans le cas des N-méthylanilines, les résultats ont été discutés en relation avec des déterminations de pK_a ([3]). D'autre part, une étude conformationnelle des N-méthyltrinitroanilines a été effectuée ([4]).

Cette Note a pour objet la présentation des résultats préliminaires d'une étude de dérivés diphénylaminés; nous avons tenté de préciser les relations existant entre, d'une part, l'acidité des composés, la structure géométrique et les modifications de la répartition électronique provoquée par l'introduction de groupements nitro d'autre part. Les déterminations R. M. N. effectuées dans le diméthylsulfoxyde (D. M. S. O.) (δ en 10^{-6}) au moyen d'un spectrographe « Varian » A-60-A sont groupées dans le tableau I. Nous y avons joint les pK_a des diphénylamines et l'ensemble des résultats est comparé aux déterminations similaires réalisées dans les anilines. Dans les deux cas, il apparaît une bonne corrélation entre les variations de δ_{NH} et pK_a provoquées par les substitutions nitrées; toutefois, pour des variations assez comparables de ΔpK_a, les variations de $\Delta\delta_{NH}$ sont moins accentuées dans le cas des diphénylamines [$\Delta\delta_{NH} = \delta_{NH}$ (diphénylamine)-δ_{NH} (aniline) et $\Delta pK_a = pK_a$ (diphénylamine)-pK_a (aniline)].

Le remplacement de l'un des protons aminés de l'aniline par un noyau phényle accroît très sensiblement l'acidité et δ_{NH} se déplace simultanément vers les champs faibles (tableau I). Dans le cas des dérivés substitués par NO_2, la grandeur des variations R. M. N. diminue progressivement de la position para à la position ortho ou ortho-para; l'écart ΔpK_a redevient, par contre, notable dans les dérivés trinitrés. La différence des variations de $\Delta\delta_{NH}$ et ΔpK_a dans la série des anilines et celle des diphénylamines est

vraisemblablement liée à des modifications conformationnelles. A cet égard, l'étude des moments dipolaires ([5]) et des spectres ultraviolets ([6]) fait proposer une structure pyramidale pour l'azote de l'aniline. Dans la diphénylamine I et dans le dérivé substitué en para II, le second cycle accentue vraisemblablement la non-planéité de l'ensemble : dans II par

TABLEAU I.

Valeurs des déplacements chimiques et constantes d'acidité des anilines et diphénylamines.

Les δ sont exprimés en unités de 10^{-6}.

		δ_{NH}.	Autres δ.			$pK_a^{H_2O}$.	$pK_a^{CH_3OH}$.
I. C_6H_5–N(H)(R)	R = H..	3,40	–	–	–	27,47 ([a])	
	R = Φ..	8,10	–	–	–	22,61 ([a])	
			δ_2.	δ_3.			
II. NO_2–C_6H_4–N(H)(R) (para; positions (3) (2))	R = H..	5,3	6,67	8,00	–	19,07 ([a])	22,40 ([c])
	R = Φ..	9,25	7,07	8,08	–	15,87 ([a])	19,62 ([c])
III. o-NO_2–C_6H_4–N(H)(R)	R = H..	7,18	–	–	–	18,07 ([a])	22,30 ([c])
	R = Φ..	9,37	–	–	–	18,07 ([a])	21,36 ([c])
			δ_3.	δ_5.	δ_6.		
IV. 2,4-$(NO_2)_2$–C_6H_3–N(H)(R) (positions (3) (5) (6))	R = H..	8,40	8,80	8,16	7,10	15,17 ([a])	18,35 ([c])
	R = Φ..	10,14	8,90	8,24	7,15	14,01 ([a])	17,16 ([c])
			δ_3.	δ_5.			
V. 2,4,6-$(NO_2)_3$–C_6H_2–N(H)(R) (positions (3) (5))	R = H..	9,00	9,06	9,06	–	13,60 ([b])	–
	R = Φ..	10,24	8,94	8,94	–	10,55 ([a])	13,59 ([c])

([a]) Les $pK_a^{H_2O}$ correspondent aux mesures de Stewart ramenées à 20°C, ([8]); ([b]) Réf. ([9]); ([c]) Réf. ([10]).

exemple, δ_3 et δ_2 se déplacent vers les champs faibles lors du remplacement de H par Φ, ce qui peut être en rapport avec une diminution de conjugaison du cycle nitré avec le doublet de l'azote. Dans le cas des substitutions en ortho (III, IV et V) les variations observées de δ_{NH} et de pK_a entre les séries aniline et diphénylamine sont moins accentuées que dans le cas de la série monosubstituée en para : les effets d'encombrement stérique dus à NO_2 atténuent les augmentations d'acidité attendues.

Nous avons envisagé, d'autre part, l'effet de la substitution du second cycle par des groupements carboxylique et carboxylate, dans la série des composés dinitrés (tableau II). La substitution en méta a peu d'effet sur δ. Pour la position para on observe, par contre, un déplacement sensible de la résonance du proton ortho du cycle nitré vers les champs faibles. Cet

TABLEAU II.

Influence de la substitution par CO O⁻
dans la série des dinitro-2.4 diphénylamines (δ : unités de 10^{-6}).

NO_2–⟨O⟩(3)(5)(6)–N(H)(R), 2-NO_2	δ_3.	δ_5.	δ_6.	δ_{NH}.	$pK_a^{H_2O}$.	$pK_a^{CH_3OH}$.
R = –⟨O⟩	8,9	8,24	7,15	10,14	14,01 ([a])	17,16 ([c])
–⟨O⟩ (CO OH en méta)	8,91	8,24	7,17	10,16		
–⟨O⟩ (CO O⁻ en méta)	8,92	8,23	7,12	–	14,57 ([d])	18,50 ([e])
–⟨O⟩CO OH...	8,92	8,28	7,38	10,13		
–⟨O⟩CO O⁻....	8,90	8,18	7,22	–	14,28 ([d])	17,96 ([e])
–⟨O⟩ (CO OH en ortho)	8,95	8,32	7,61	11,5		
–⟨O⟩ (CO O⁻ en ortho)	8,95	≃ 8,3	≃ 7,7	–	–	19,90 ([e])

([a]), ([c]) Se reporter au tableau I; ([d]) Réf. ([11]); ([e]) Réf. ([12]).

effet pourrait s'expliquer par une torsion plus importante autour de la liaison N-cycle nitré résultant de la conjugaison compétitive avec le second cycle substitué en para par un groupement fortement conjugué ([7]). Parallèlement, l'acidité augmente lorsque COO⁻ passe de la position méta à la position para. Lors de la substitution en ortho l'accroissement de δ_{NH} suggère la présence d'une chélation de NH avec le groupement CO; les protons du cycle nitré se déplacent vers les champs faibles, ce qui peut être lié à une torsion accrue au niveau de la liaison N-cycle nitré. Toutefois,

on observe une diminution de l'acidité puisque le proton NH engagé dans une chélation devient moins mobile.

(*) Séance du 11 août 1969.
(1) B. LAMM, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 2316.
(2) B. LAMM et K. NORDFALT, *Acta Chem. Scand.*, 20, 1966, p. 1208.
(3) I. D. RAE, *Austr. J. Chem.*, 19, 1966, p. 409.
(4) J. HEIDBERG, J. A. WEIL, G. A. JANUSONIS et J. K. ANDERSON, *J. Chem. Phys.* 41, 1964, p. 1033.
(5) C. A. COULSON, *Valence*, Oxford University Press, 1961, 2e édit., p. 262.
(6) B. M. WEPSTER, *Progr. Stereochem.*, 2, 1958, p. 99.
(7) A. BALASUBRAMANIAN, J. B. CAPINDALE et W. F. FORBES, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 2674.
(8) D. DOLMAN et R. STEWART, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 911.
(9) R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 p. 2683.
(10) F. TERRIER, *Annal. Chim.*, 3, 1969, p. 153.
(11) J. C. HALLE, F. TERRIER et R. SCHAAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (sous presse).
(12) F. TERRIER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1894.

(J. C. H., F. T. et R. S. :
Laboratoire de Chimie IV, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-Curie, 75-Paris, 5e;
M. L. F. B. et G. J. M. :
Laboratoire de Chimie organique physique, 38, boulevard Michelet, 44-Nantes, Loire-Atlantique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloadditions d'ylures d'azométhines à quelques aldéhydes et imines. Synthèses d'oxazolidines et d'imidazolidines.* Note (*) de

MM. Fernand Texier et Robert Carrié, transmise par M. Henri Normant.

L'ylure d'azométhine résultant de l'ouverture thermique de la diphényl-1.3 méthoxy ou éthoxycarbonyl-2.2 aziridine s'additionne aux aldéhydes aliphatiques ou aromatiques et conduit à une ou deux oxazolidines épimères suivant la nature de l'aldéhyde. L'addition de ces dipôles à la benzilidène aniline permet d'obtenir, dans chaque cas, une imidazolidine unique.

Dans une publication antérieure nous avons étudié l'addition de l'ylure d'azométhine 2, résultant de l'ouverture thermique de l'aziridine 1 à divers composés éthyléniques ([1]). L'orientation de l'addition du dipôle a été déterminée et l'étude précédente étendue aux composés acétyléniques ([2]). La présente Note concerne la cycloaddition de l'ylure d'azométhine 2 à la benzylidène aniline et à quelques aldéhydes. A notre connaissance, la littérature signale un seul exemple d'addition d'ylure d'azométhine aux aldéhydes ([3]).

Outre l'intérêt synthétique de cette réaction, il semble que des conditions favorables soient réunies pour l'étude du problème de l'approche du dipolarophile par le dipôle, à savoir :

— les aldéhydes sont des dipolarophiles de structure simple;

— le dipôle 1,3 obtenu est toujours le même, que l'ouverture de l'aziridine 1 soit corotatoire ou disrotatoire [([4]), ([5])], ce qui exclut l'éventualité d'une isomérisation de l'ylure d'azométhine pendant la réaction.

1. *a*. Réalisée dans le toluène bouillant et sous atmosphère sèche, l'addition de l'ylure d'azométhine 2 ($R^1 = CH_3$) sur un aldéhyde conduit suivant le cas à une ou deux oxazolidines 4 et 4′ différant par la configuration relative des carbones 2 et 5. Les caractéristiques principales et les pourcentages des épimères obtenus figurent au tableau.

L'examen des spectres R. M. N. montre que ces hétérocycles ont la structure 4 ou 4′. Le proton lié au carbone 2 n'est pas couplé et se carac-

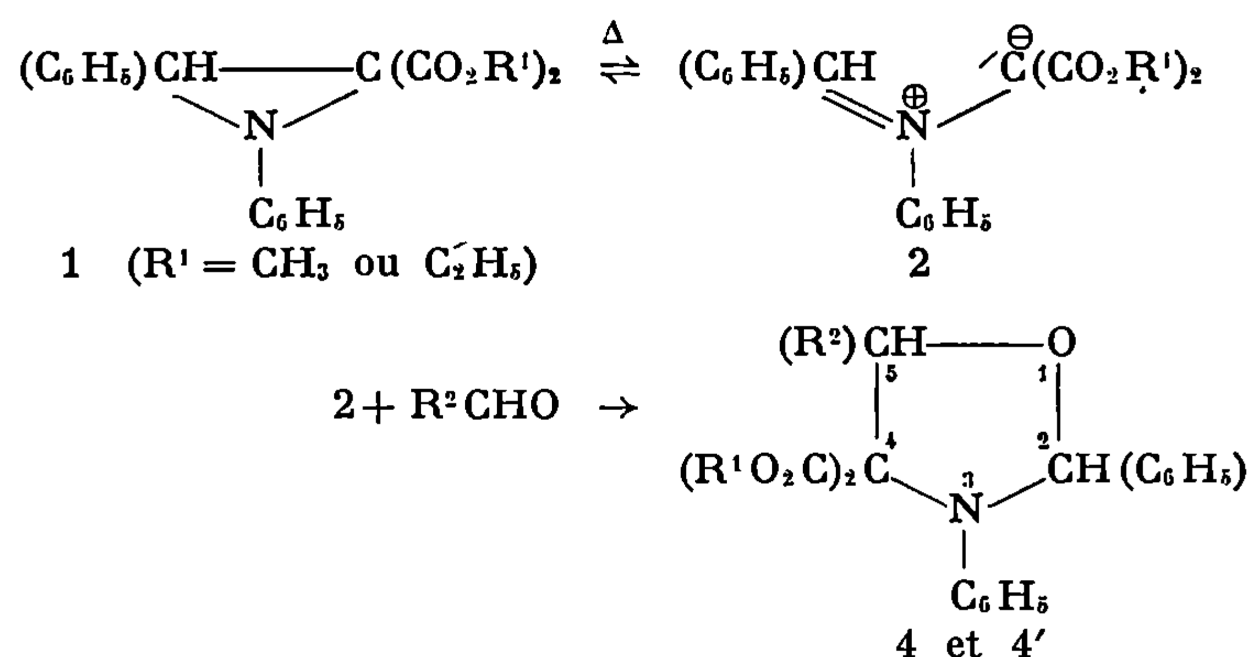


TABLEAU.

Oxazolidines 4 *et* 4′ ($R^1 = CH_3$).

N°	R^2.	Durée de la réaction.	Rdt %.	F (°C) ([b]).	% relatif. 4/4′.	R. M. N. ($CDCl_3$) H_{C_2}.	δ_{TMS} (p. p. m.) H_{C_5}.
4 *a* et 4 *a′*	C_6H_5	48 h	100	131	93/7	6,49 6,28	5,70 6,02
4 *b* et 4 *b′*	*o*-$CH_3OC_6H_4$	48 h	100	242	75/25	6,39 6,30	6,05 6,16
4 *c*	$(CH_3)_2CH$	7 j	45	157	95	6,12	4,27
4 *d*	$(C_6H_5)_2CH$	7 j	80	179	95	6,05	5,42
4 *e*	CH_3 ([a])	9 h	27-30	122	([c])	6,24	4,52
4 *f* et 4 *f′*	$C_6H_5CH{=}CH$	48 h	100	164	86/14	6,37 6,25	5,12 5,40

([a]) La réaction est effectuée en faisant barboter l'acétaldéhyde gazeux dans l'aziridine fondue à 120°.

([b]) Le point de fusion est celui de l'isomère prépondérant obtenu pur, l'autre isomère n'a pas été purifié.

([c]) Un seul isomère est caractérisé avec certitude.

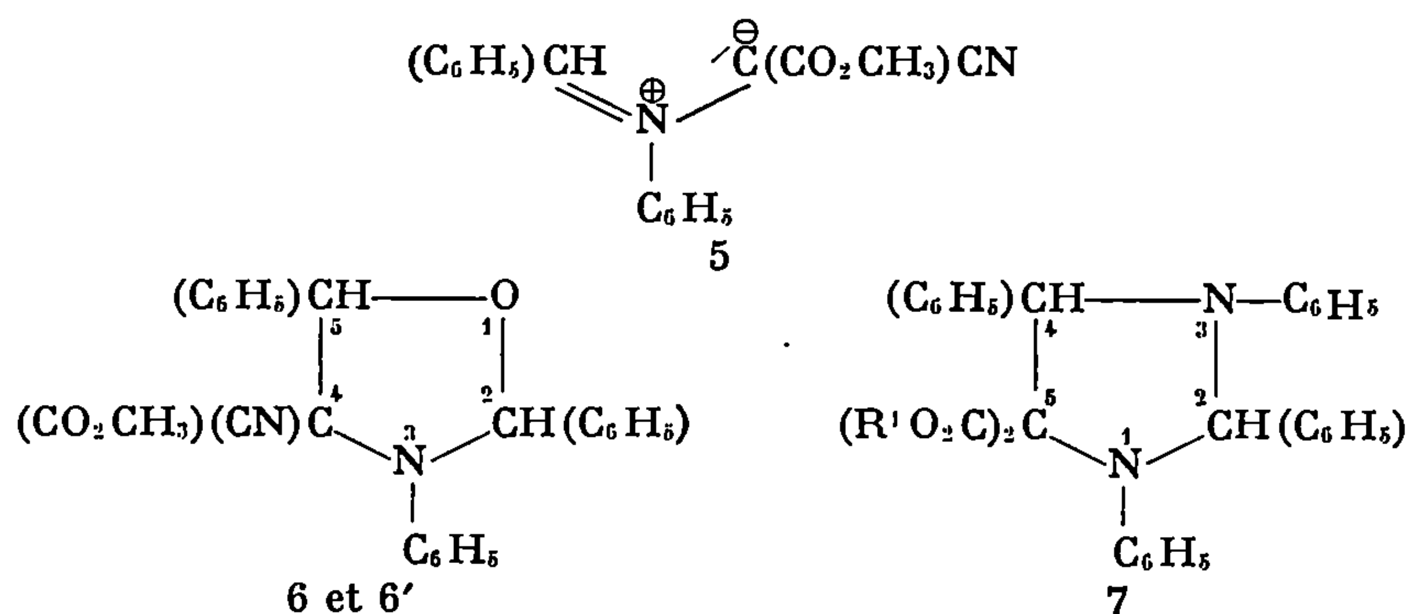
térise toujours par un singulet quel que soit R^2. Les spectres ultraviolet et infrarouge ainsi que les analyses élémentaires sont en accord avec la structure proposée.

L'orientation de l'addition du dipôle est identique à celle observée avec les composés éthyléniques et acétyléniques : le carbone du dipôle portant les deux groupements esters se lie à l'atome du dipolarophile ayant la densité électronique la plus faible.

La formation des deux oxazolidines isomères 4 et 4′ est la conséquence d'une approche différente du dipolarophile par le dipôle et non d'une épimérisation ultérieure à l'addition. En effet, le dosage du produit brut à l'aide de la R. M. N. montre que le pourcentage relatif de 4 et de 4′ ne dépend pas de la durée de la réaction. De plus, nous avons vérifié que l'oxazolidine préférentiellement formée ne s'isomérise pas dans les conditions de l'expérience, ce qui exclut l'hypothèse d'un équilibre entre les deux isomères.

b. L'addition de l'ylure d'azométhine 2 ($R^1 = CH_3$) à l'aldéhyde cinnamique, réalisée dans les conditions précédemment décrites (proportion équimoléculaire) conduit au mélange des oxazolidines 4 *f* et 4 *f*′. La formation de pyrrolidine isomère n'est pas observée (examen du spectre R. M. N. du produit brut). Dans ce cas le groupement carbonyle est un meilleur dipolarophile que la liaison éthylénique, ce qui semble contraire au principe du gain maximal en énergie de liaison σ [6].

c. Les aldéhydes ne s'additionnent pas aux azidocomposés et sont des réactifs de choix pour « piéger » les ylures d'azométhines transitoirement formés lors de l'addition d'azidobenzènes aux composés éthyléniques portant une double substitution activante géminée. L'obtention de pyrrolidine, lors de l'addition à 90° du phénylazide sur l'α-cyanocinnamate de méthyle s'explique par la formation transitoire de l'ylure d'azométhine 5



qui n'est pas mis en évidence [7]. La même réaction effectuée en présence d'un excès d'aldéhyde benzoïque conduit, à côté de la pyrrolidine attendue, à deux oxazolidines 6 et 6′.

% relatif de 6/6′ : 53/47;

R.M.N. ($CDCl_3$), δ_{TMS} (.10⁻⁶) { 6 : H_{C_2} 6,49, H_{C_5} 5,68,
6′ : H_{C_2} 6,36, H_{C_5} 5,51.

2. L'addition de l'ylure d'azométhine 2 ($R^1 = CH_3$ ou C_2H_5) à la benzylidène aniline conduit à une imidazolidine unique 7 :

7 ($R^1 = CH_3$), F 159°, R.M.N. ($CDCl_3$), $\delta_{(TMS)} = 6,09.10^{-6}$ (un H cyclique);
7 ($R^1 = C_2H_5$), F 121°, R.M.N. ($CDCl_3$), $\delta_{(TMS)} = 6,15.10^{-6}$ (un H cyclique).

Dans les deux cas le signal du second proton cyclique est masqué par ceux des protons aromatiques. L'absence du couplage entre les deux protons cycliques confirme l'orientation de l'addition. La réaction constitue une méthode de synthèse originale de ces hétérocycles, méthode limitée dans son application par la stabilité thermique des aldimines de départ.

La détermination de la configuration relative des carbones 2 et 5 des oxazolidines 4 et imidazolidines 7 est actuellement en cours. Elle doit permettre la discussion du problème de l'approche du dipolarophile par le dipôle lors d'une cycloaddition.

(*) Séance du 8 septembre 1969.

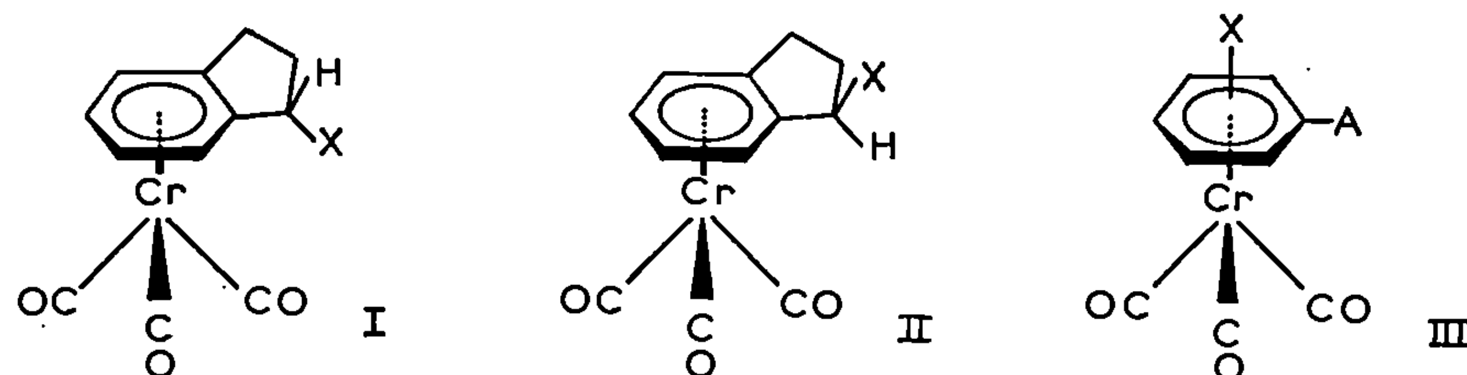
(1) F. Texier, J. Jaz et R. Carrié, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1396 et 269, série C, 1969, p. 646.
(2) F. Texier et R. Carrié, Résultats non publiés.
(3) R. Huisgen, *Helv. Chem. Acta*, 254, 1967, p. 2421.
(4) R. Huisgen, W. Scheer et H. Huber, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 1753.
(5) G. B. Gill, *Quart. Rev.*, 22, 1968, p. 338.
(6) R. Huisgen, *Angew. Chem. Inter. Edit.*, 2, 1963, p. 633.
(7) F. Texier et R. Carrié, *Tetrahedron Letters*, 10, 1969, p. 823.

(*Groupe de Recherches de Physicochimie structurale,*
Faculté des Sciences, B.P. n° 25 A,
35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisations intramoléculaires d'acides benchrotrényl propioniques ou butyriques. Isomérie* endo-exo *en série du benchrotrène.* Note (*) de MM. **Gérard Jaouen** et **René Dabard**, transmise par M. Henri Normant.

Sous l'action de l'acide polyphosphorique, l'acide γ-benchrotrényl butyrique et divers acides β-benchrotrényl propioniques sont cyclisés en cétones. La réduction de ces cétones est stéréospécifique et conduit, pour tous les cas étudiés, à l'alcool de structure *endo*. La cyclisation de l'acide α-méthyl β-benchrotrényl propionique donne deux cétones isomères *endo-exo* dont les structures respectives sont établies par résonance magnétique nucléaire.

La géométrie particulière de la molécule du benchrotrène a plusieurs conséquences stéréochimiques. En particulier, la substitution sur un cycle orthocondensé au noyau benchrotrénique peut conduire à deux isomères *endo* (I) et *exo* (II).



Ce type d'isomérie a été très peu étudié en série du benchrotrène. Nos travaux ([1]) sur les corrélations de configuration de composés actifs, nous ont conduits à réaliser la synthèse d'alcools par réduction d'indanones chrome tricarbonyle et à établir leur configuration *endo* ou *exo*. L'accès aux cétones peut être envisagé de deux façons : soit par cyclisation des acides benchrotrényl propioniques, soit par condensation de $Cr(CO)_6$ sur les indanones. Cette deuxième voie ne présente qu'un intérêt limité à cause des faibles rendements observés ([2]). Ceci nous a conduits à étudier la première possibilité.

Les acides benchrotréniques nécessaires à notre étude, sont aisément accessibles par saponification des esters obtenus, eux-mêmes, par condensation directe du $Cr(CO)_6$ sur l'ester méthylique correspondant (tableau I).

Les acides β-(méthoxy-2 ou -3 benchrotrényl) propioniques ont été également synthétisés par réduction catalytique (nickel Raney) des acides β-[méthoxy-2 ou -3 benchrotrényl] propénoïques. Ces acides éthyléniques sont obtenus par saponification des esters éthyliques préparés par action de $(C_6H_5)_3P{=}CH{-}CO_2C_2H_5$ sur le méthoxy-2 ou -3 formylbenchrotrène. La réaction de Wittig conduit dans chacun des cas à deux esters isomères. Leur structure s'établit aisément par résonance magné-

tique nucléaire. Les caractéristiques des acides et des esters éthyléniques sont rassemblés dans le tableau II.

TABLEAU I.

Formule (III).	Acides. Formules brutes.	Acides. F (°).	Esters méthyliques. Formules brutes.	Esters méthyliques. F (°).
X = H A = $(CH_2)_3CO_2H$	$C_{13}H_{12}O_5Cr$	132–133	–	–
X = H A = $(CH_2)_2CO_2H$	$C_{12}H_{10}O_5Cr$	134	–	–
X = OCH_3-2 A = $(CH_2)_2CO_2H$	$C_{13}H_{12}O_6Cr$	147	$C_{14}H_{14}O_6Cr$	66
X = OCH_3-3 A = $(CH_2)_2CO_2H$	$C_{13}H_{12}O_6Cr$	130	$C_{14}H_{14}O_6Cr$	70
X = H A = CH_2—$CHCH_3$—CO_2H	$C_{13}H_{12}O_5Cr$	131–132	$C_{14}H_{14}O_5Cr$	82

TABLEAU II.

Formule (III).	Acides. Formules brutes.	Acides. F (°C).	Esters éthyliques. Formules brutes.	Esters éthyliques. F (°C).
X = OCH_3-2 A = CH=CH—CO_2H-1 *Cis*	$C_{13}H_{10}O_6Cr$	163	$C_{15}H_{14}O_6Cr$	101
X = OCH_3-2 A = CH=CH—CO_2H-1 *Trans*	$C_{13}H_{10}O_6Cr$	202	$C_{15}H_{14}O_6Cr$	110
X = OCH_3-3 A = CH=CH—CO_2H-1 *Cis*	$C_{13}H_{10}O_6Cr$	176	–	–
X = OCH_3-3 A = CH=CH—CO_2H-1 *Trans*	$C_{13}H_{10}O_6Cr$	173	$C_{15}H_{14}O_6Cr$	92

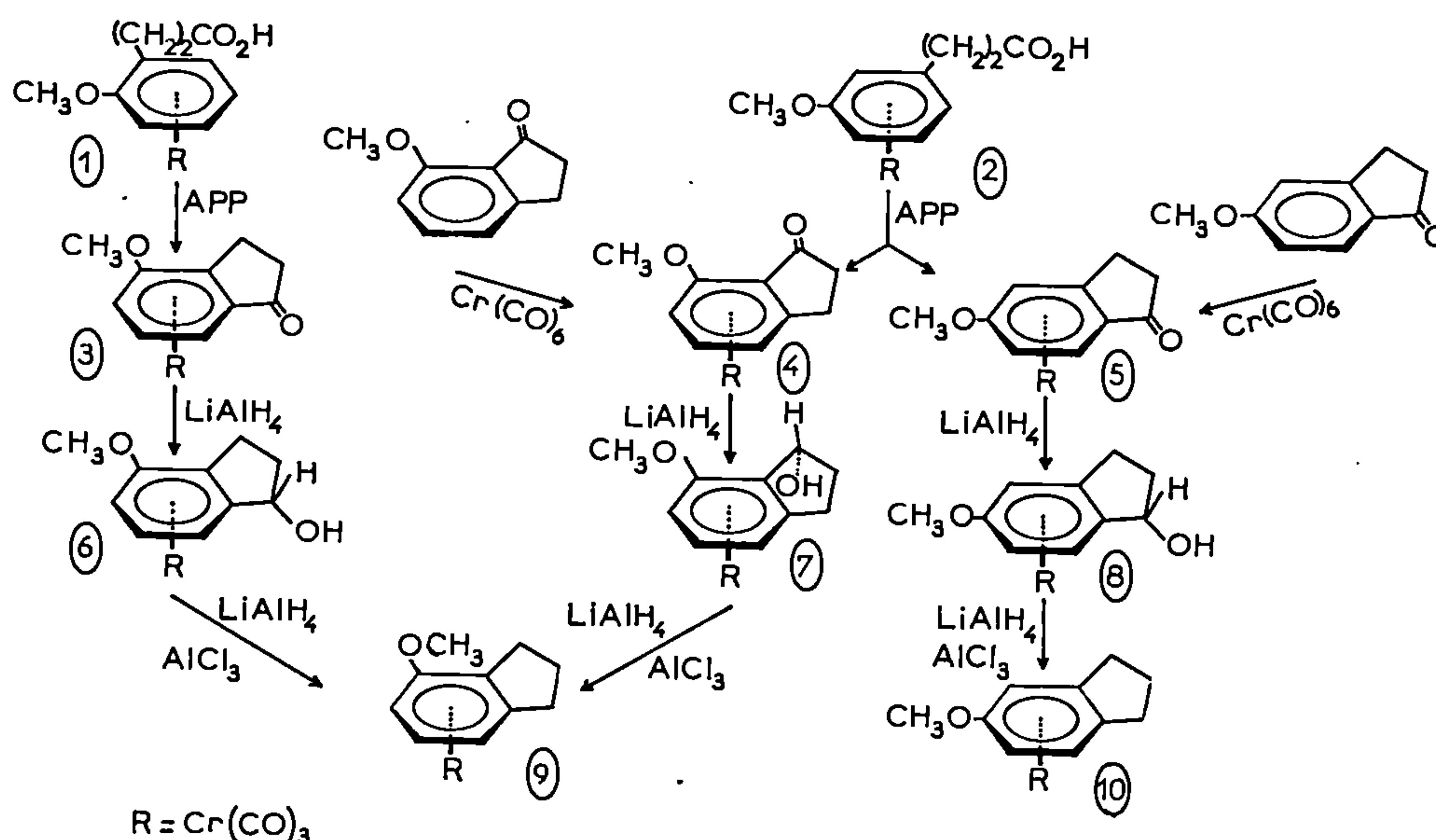
CYCLISATIONS. — Nous avons constaté que par action d'acide polyphosphorique sur des acides benchrotrénylaliphatiques, on peut obtenir des cétones cycliques avec des rendements de l'ordre de 60 à 70 %.

Ainsi l'acide β-benchrotrényl propionique et l'acide γ-benchrotrényl butyrique, conduisent respectivement à l'[α-oxotriméthylène]-1.2 benchrotrène, F 124°C et à l'[α-oxotétraméthylène]-1.2 benchrotrène, F 128°C ([2]).

Un traitement identique appliqué à l'acide 1 conduit à la cétone 3 ($C_{13}H_{10}O_5Cr$), F 152°C. Tandis que l'acide 2 donne deux cétones 4 ($C_{13}H_{10}O_6Cr$), F 151°C et 5 ($C_{13}H_{10}O_5Cr$), F 137°C.

La structure des cétones 4 et 5 est déterminée, d'une part, en les comparant avec les cétones préparées par condensation de $Cr(CO)_6$ sur les indanones correspondantes; d'autre part, par analyse des carbures obtenus par réduction par Li $AlH_4/AlCl_3$ des cétones 3, 4 et 5. Les cétones 3 et 4 conduisent au même carbure ($C_{13}H_{12}O_4Cr$), 9, F 98°C, alors que la cétone 5 donne un carbure ($C_{13}H_{12}O_4Cr$), 10, F 82°C différent de 9. L'ensemble de ces réactions est schématisé au tableau III.

TABLEAU III.



Enfin, la cyclisation de l'acide α-méthyl β-benchrotrényl propionique fournit deux cétones isomères *endo-exo* : ($C_{13}H_{10}O_4Cr$), F 115°C (Rdt 55 %) et F 116°C (Rdt 45 %), isomérisables l'une en l'autre par chauffage dans l'acide polyphosphorique ou dans une solution méthanolique de méthylate de sodium.

L'étude des spectres de résonance magnétique nucléaire de ces deux cétones permet d'en proposer la structure. Pour la cétone, F 116°C, la position du doublet du radical méthyle passe de $\tau = 8{,}64.10^{-6}$ dans $CDCl_3$ à $\tau = 8{,}82.10^{-6}$ dans le benzène, tandis que pour la cétone, F 115°C, la position du même signal est de $\tau = 8{,}74.10^{-6}$ dans $CDCl_3$ et de $\tau = 9{,}07.10^{-6}$ dans le benzène. Ceci peut s'interpréter dans l'hypothèse d'une structure *endo* pour la cétone, F 116°C et *exo* pour la cétone, F 115°C.

Réduction des cétones. — Des couples d'isomères *endo-exo* peuvent théoriquement être obtenus par réduction en alcool des cétones précédentes.

Quel que soit l'agent de réduction utilisé : $LiAlH_4$, KBH_4, $LiAlH_4/AlCl_3$, nous n'avons mis en évidence qu'un seul alcool. La réduction de l'[α-oxo-triméthylène]-1.2 benchrotrène donne l'[α-hydroxytriméthylène]-1.2 benchrotrène F 105°C identique à l'alcool de structure *endo* synthétisé par une autre voie par Jackson et Mc Mullen (3).

De même, la réduction des cétones 3, 4 et 5 conduit, dans chaque cas, à un seul isomère. On obtient respectivement les alcools ($C_{13}H_{12}O_5Cr$), 6, F 116°C; 7, F 150°C et 8, F 94°C. Les spectres dans l'infrarouge de ces alcools, pris en solution dans CCl_4, présentent tous un pic de forte intensité vers 3 590 cm^{-1} et un pic ou un épaulement vers 3 620 cm^{-1}. Ces spectres sont semblables à celui de l'[α-hydroxytriméthylène]-1.2 benchrotrène *endo* et nous permettent d'avancer une structure *endo* pour les alcools 6, 7 et 8.

(*) Séance du 22 septembre 1969.

(1) R. DABARD et G. JAOUEN, *Tetrahedron Letters*, 39, 1969, p. 3391.

(2) R. DABARD, P. FOURNARI et J. BESANÇON, *Comptes rendus*, 260, série C, 1965, p. 2833.

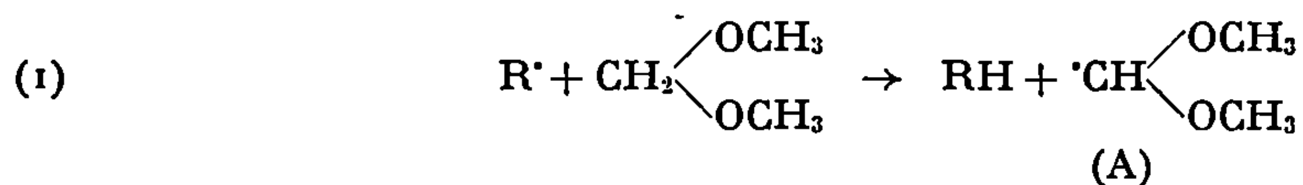
(3) W. R. JACKSON et C. H. MAC MULLEN, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 1170.

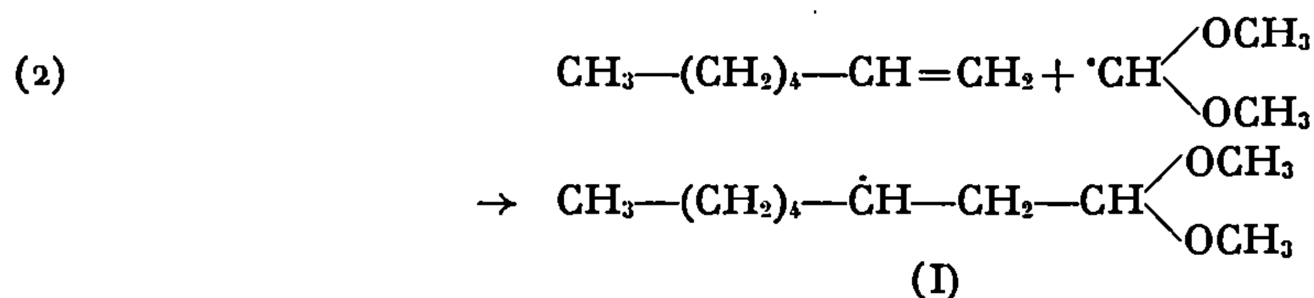
(*Laboratoire de Chimie organique E,*
Faculté des Sciences,
quai Dujardin,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

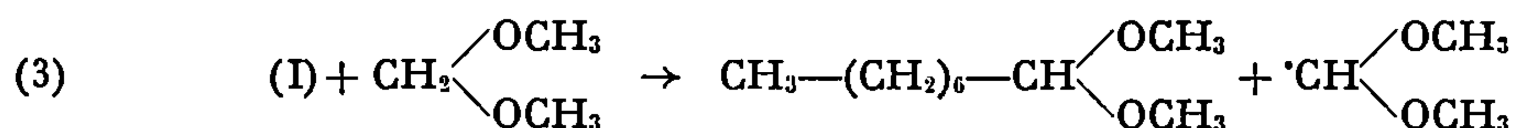
CHIMIE ORGANIQUE. — *Contribution à l'étude de l'addition radicalaire de cétals sur une double liaison monosubstituée.* Note (*) de MM. **Pierre Marche** et **Daniel Lefort**, transmise par M. Henri Normant.

L'action du méthylal sur l'heptène-1, en présence de peroxyde de t.-butyle, conduit à côté des télomères, à des quantités minimes de diméthoxy-1.1 octane, plus importantes de octylométhoxy-1.1 méthane et surtout à des produits résultant de la fragmentation des radicaux intermédiaires.

On sait que la formation d'un radical carboné est facilitée quand il y a possibilité d'une situation mésomère avec une double liaison (éthylénique ou carbonyle) ou un hétéroatome ayant des doublets électroniques libres. Dans le cadre précisément d'une étude sur la facilité de formation et la réactivité de radicaux stabilisés par la présence de diverses fonctions ou hétéroatomes nous avons été amenés à examiner les produits obtenus lorsque l'on fait réagir le méthylal sur l'heptène-1 en présence de peroxyde de t.-butyle. *A priori* on pouvait espérer une rupture facile d'une des liaisons C—H du carbone méthylénique du méthylal, le radical ainsi formé conduisant au diméthoxy-1.1 octane selon le schéma

(1)


(2)


(3)


Sur des composés aliphatiques ou cycliques, différents auteurs [(1) à (5)] ont obtenu effectivement, avec des rendements plus ou moins satisfaisants, des produits d'addition en α de l'atome d'oxygène. Dans le cas du méthylal on pouvait supposer *a priori* que la réaction (1) serait facile puisque conduisant à un radical stabilisé par deux atomes d'oxygène; toutefois Aldridge (6), en présence d'éthylène à 200° obtenait très peu de produits diméthoxy-1.1 alcoylés.

Cependant en utilisant l'heptène-1 et dans d'autres conditions opératoires, nous pouvions espérer aboutir à des résultats différents.

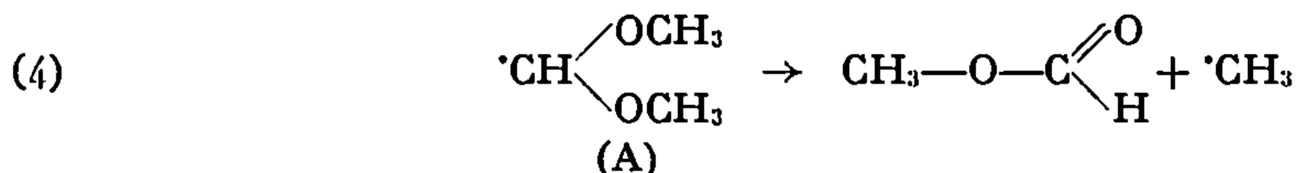
CONDITIONS EXPÉRIMENTALES ET RÉSULTATS. — Un mélange de 1 mole de méthylal, 0,1 mole d'heptène-1 et 0,025 mole de peroxyde de t.-butyle, est chauffé à 150°, en ampoule scellée pendant 11 h. La réaction de l'heptène est alors totale. Après élimination du méthylal en excès, nous avons obtenu un mélange contenant 80 % de télomères et 20 % de produits « monomères » parmi lesquels nous avons identifié :

Octyloxy-méthoxy-1.1 méthane	11 %
Formiate d'octyle	5
Octanoate de méthyle	2
Diméthoxy-1.1 octane	1

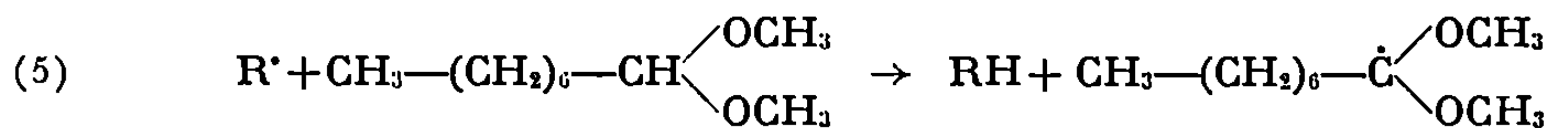
Ces produits ont été séparés, isolés et dosés par chromatographie en phase gazeuse puis identifiés par leurs spectres infrarouge et de R.M.N. ainsi que par leurs grandeurs de rétention en C.P.G. en les comparant à des échantillons authentiques.

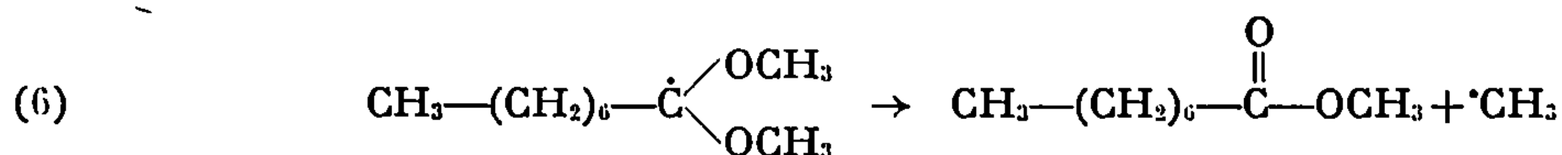
Le méthylal en excès, distillé, contient du formol et du formiate d'éthyle, mais ces deux produits n'ont pas été dosés.

DISCUSSION. — Nous constatons tout d'abord que le diméthoxy-1.1 octane ne se forme pratiquement pas (inférieur à 1 % par rapport à l'heptène qui a réagi); ceci est le résultat d'une compétition entre la réaction d'addition du radical (A) sur la double liaison [réaction (2)] et la fragmentation de ce radical ou d'autres radicaux formés intermédiairement; en effet, si la rupture homolytique de la liaison C—H du méthylal semble *a priori* très facile [réaction (1)] on sait [7] que les radicaux libres du type (A) donnent lieu très facilement à une fragmentation (scission β) :



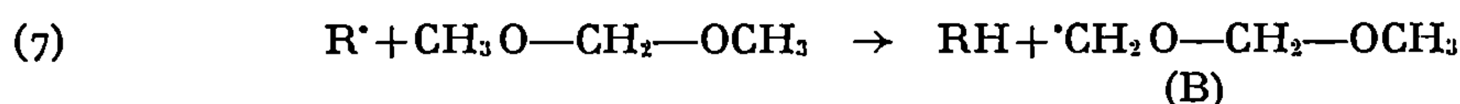
D'une façon générale les acétals [[6], [7], [8]], par arrachement d'un hydrogène, conduisent à des radicaux qui subissent aisément cette fragmentation; par conséquent si le radical (A) s'est additionné sur la double liaison pour donner le diméthoxy-1.1 octane [réactions (2) et (3)], celui-ci peut à son tour donner naissance à un autre radical qui, par scission β [réaction (5)], conduit à la formation d'octanoate de méthyle [réaction (6)] :

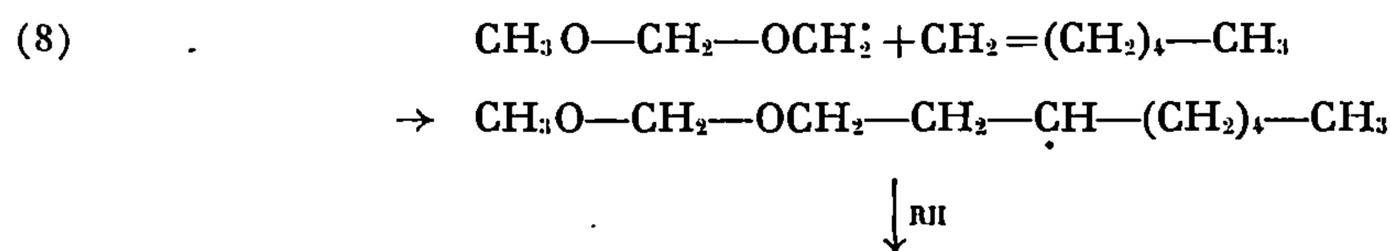




Étant données les très faibles quantités formées de cet ester et du diméthoxy-1.1 octane il est logique de supposer que la réaction (4) de fragmentation du radical (A) est très importante.

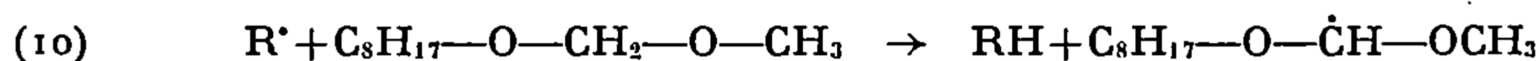
Par ailleurs, l'attaque radicalaire peut avoir lieu sur un hydrogène méthylique puisque nous trouvons l'octyloxyméthoxyméthane parmi les produits de réaction

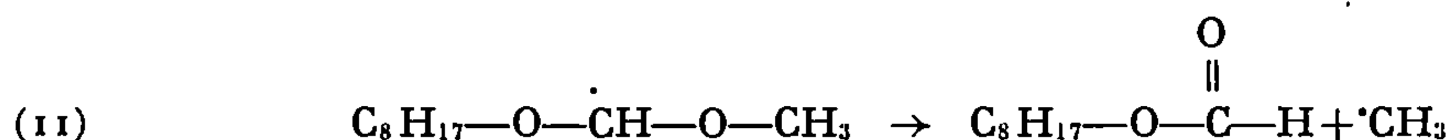






Mais là encore nous pouvons avoir des réactions de fragmentation, soit au niveau du radical (B), soit sur l'octyloxyméthoxyméthane lui-même pour donner naissance au formiate d'octyle :





A priori la réaction (10) est certainement facile puisqu'elle conduit à un radical libre secondaire stabilisé par deux atomes d'oxygène; ceci explique sans doute la quantité relativement importante de formiate d'octyle trouvé dans le mélange réactionnel.

La formation plus importante d'octyloxyméthoxyméthane par rapport à celle de diméthoxy-1.1 octane peut avoir deux causes :

— fragmentation très facile du radical (A) ou du radical formé à partir du diméthoxy-1.1 octane [réaction (6)];

— plus grande réactivité du radical (B) comparée à celle du radical (A) qui a pour conséquence une vitesse d'addition sur la double liaison [réaction (8)] supérieure à celle de fragmentation.

Dans la mesure où une température plus basse diminue l'importance des réactions de fragmentation par rapport à celle des processus d'addition ([9]), nous avons effectué la réaction en utilisant le même rapport molaire méthylal-heptène-1 mais en amorçant la réaction, soit par irradiation avec une lampe ultraviolette. Hanau Q 81 à 42°, soit en utilisant d'autres peroxydes dont la vitesse de décomposition est appréciable à plus basse température, c'est-à-dire le peroxyde de benzoyle à 85° ou le percarbonate de di-isopropyle à 60°. Dans chaque cas les processus de fragmentation conservent la même importance.

Un essai fait avec de l'éthylal conduit à divers produits formés selon des réactions analogues.

(*) Séance du 22 septembre 1969.

(1) D. ELAD et R. YOUSSEFIEH, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2031.
(2) D. ELAD et I. ROSENTHAL, *Chem. Comm.*, 1966, p. 684.
(3) I. ROSENTHAL, *Tetrah. Letters*, n° 41, 1968, p. 4339.
(4) H. MURAMATSU, K. INUKAI et T. UEDA, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2220.
(5) R. LALANDE, B. MAILLARD et M. CAZAUX, *Tetrah. Letters*, 9, 1969, p. 745.
(6) C. ALDRIDGE, J. ZACHRY et E. HUNTER, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 47.
(7) E. HUYSER et D. WANG, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 2720.
(8) L. KUHN et C. WELLMAN, *J. Org. Chem.*, 22, 1957, p. 774.
(9) A. FISH, *Quart. Rev.*, 18, 1964, p. 243.

(*Groupe de Recherche n° 12,
C. N. R. S.,
2, rue Henri-Dunant,
94-Thiais, Val-de-Marne.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la thermolyse radicalaire de certains esters β-cétoniques*. Note (*) de M. BERDJ S. KIRKIACHARIAN, présentée par M. Georges Champetier.

Le chauffage de certains esters β-cétoniques, tant aliphatiques que cycliques, donne lieu à la formation de radicaux libres décelables par spectrométrie de résonance paramagnétique électronique (R. P. E.) et permet de dégager certaines relations entre leur structure et leur aptitude à former des radicaux par thermolyse.

INTRODUCTION. — Au cours de précédents travaux [([1]) à ([5])], nous avons montré que la thermolyse d'esters maloniques et cyanacétiques donne lieu à la formation de radicaux libres. La présente étude a été réalisée en vue de nous rendre compte si les esters β-cétoniques pouvaient aussi former des radicaux libres par thermolyse, et de dégager les relations pouvant exister entre leur structure et leur aptitude à former des radicaux.

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES. — Celles-ci ont été déjà exposées au cours de précédentes publications. Les esters utilisés pour les mesures de R. P. E. sont obtenus par des méthodes déjà décrites et ne sont pas dégazés.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS. — Les résultats obtenus pour l'ensemble des dérivés sont consignés dans le tableau.

L'examen de celui-ci permet de noter que tous les aroylacétates d'éthyle donnent lieu à l'apparition vers $g \simeq 2$ de signaux R. P. E. lorsqu'on les chauffe à une température déterminée, variable avec le dérivé. Il en est de même pour les esters β-cétoniques cycliques.

Les esters β-cétoniques ne présentant pas de reste aryle comme l'acétylacétate d'éthyle 6, le méthyl-2 acétylacétate d'éthyle 10, l'éthyl-2 acétylacétate d'éthyle 11 ne permettent pas d'observer la formation de radicaux libres par chauffage jusqu'à une température voisine de celle de leur point d'ébullition. Ce même résultat s'obtient lorsque l'ester acétylacétique présente deux substituants sur le groupement méthylène comme dans le cas du méthyl-2 benzyl-2 acétylacétate d'éthyle 12.

En revanche, la fixation d'un reste aromatique en position 2 sur l'acétylacétate d'éthyle, comme dans le cas des dérivés 8 et 9, fait apparaître la possibilité de formation de radicaux libres.

Les signaux obtenus ne présentent pas de structure hyperfine bien résolue, exception faite des esters β-cétoniques cycliques dont l'étude est actuellement en cours.

TABLEAU.

Esters éthyliques d'acides β-cétoniques.

Dérivé.	Température (°C ± 10).	Signal R. P. E.
1. Benzoylacétate d'éthyle	160	+ ([a])
2. Pipéronylacétate d'éthyle	160	+
3. *p*-nitrobenzoylacétate d'éthyle	220	+
4. *p*-méthoxybenzoylacétate d'éthyle	190	+
5. Triméthoxy-3.4.5 benzoylacétate d'éthyle	175	+
6. Acétylacétate d'éthyle	185	— ([b])
7. (Méthoxy-7′ méthyl-4′ coumarinylméthyl-3′) -2 acétylacétate d'éthyle	170	+
8. (Méthoxy-7′ méthyl-4′ coumarinylméthyl-3′) -2 benzoylacétate d'éthyle	170	+
9. Acétyl-2 phénylacétyl-2 acétate d'éthyle	170	+
10. Méthyl-2 acétylacétate d'éthyle	200	—
11. Éthyl-2 acétylacétate d'éthyle	200	—
12. Méthyl-2 benzyl-2 acétylacétate d'éthyle	260	—
13. Naphtoylacétate d'éthyle	180	+
14. Carbéthoxy-2 tétralone-1	200	+
15. Carbéthoxy-3 hydroxy-4 quinoléine	250	+
16. Carbéthoxy-3 hydroxy-4 coumarine	200	+
17. Carbéthoxy-4 chromanone-3	180	+
18. Carbéthoxy-4 diméthoxy-6.7 chromanone-3	170	+
19. Carbéthoxy-3 hydroxy-4 thio-1 coumarine	190	+

([a]) Le signe (+) indique que le signal R. P. E. apparaît à la température indiquée et qu'il disparaît par retour à la température ambiante.

([b]) Le signe (—) indique qu'on n'observe pas de signal R. P. E. à la température indiquée.

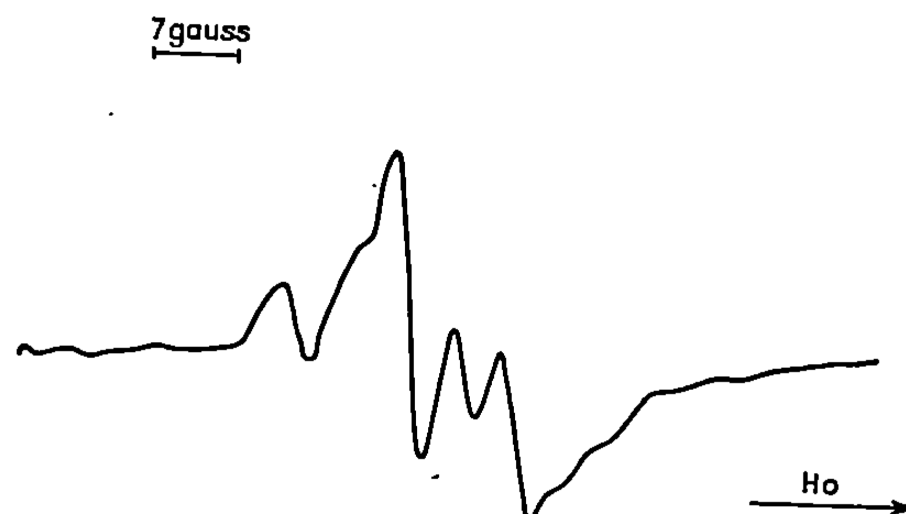
Dans le cas du triméthoxy-3.4.5 benzoylacétate d'éthyle 5, le spectre obtenu à 175 ± 10°C présente une structure hyperfine mal résolue qu'il n'est pas possible d'attribuer à un intermédiaire déterminé et qui pourrait résulter de la présence de différentes espèces radicalaires (*figure*).

Au vu de ces résultats, il apparaît possible de dégager certaines relations entre la structure de ces esters et leur aptitude à former des radicaux libres par thermolyse.

En premier lieu les acétylacétates d'éthyle ne présentant pas de substituant aromatique ne paraissent pas former des radicaux libres au voisi-

nage de leur température d'ébullition. Il est cependant possible que dans les conditions de l'expérience, des radicaux de très courte durée de vie ne donnent pas une concentration suffisante pour être détectée par R. P. E.

En second lieu, tous les esters aroylacétiques et β-cétoniques cycliques forment des radicaux en phase liquide et pour des températures allant de 160 à 250°C. La possibilité de délocalisation de l'électron sur un cycle conjugué doit augmenter la stabilité des produits intermédiaires formés. On obtient en régime stationnaire une concentration importante de radicaux libres.



Signal de R. P. E. obtenu vers $g \simeq 2$
par thermolyse du triméthoxy-3.4.5 benzoylacétate d'éthyle.

Les études actuellement en cours ont pour but de connaître la structure primaire de ces radicaux. Il est fort probable que la rupture se produit au niveau des groupements les moins stables (groupements carbéthoxyles) ([6]). Cette hypothèse se vérifie en partie par l'analyse des produits formés après thermolyse d'un échantillon dégazé de benzoylacétate d'éthyle. Celle-ci permet de mettre en évidence, par chauffage à la température nécessaire pour former des radicaux, des proportions notables d'acétophénone, alors que l'analyse du mélange gazeux par spectrographie de masse montre la présence d'une grande quantité de gaz carbonique (98 %), d'éthanol (1 %) et des traces d'hydrogène, d'éthane et d'éthylène ([7]).

La comparaison des réactions chimiques de ces radicaux avec ceux qu'il est possible de former par photolyse ou à l'aide de péroxydes fourniront sans doute des renseignements plus précis. Il en est de même de l'étude des spectres R. P. E. obtenus par thermolyse et photolyse d'esters β-cétoniques cycliques ou présentant des cycles conjugués et substitués sur différents sommets.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

([1]) B. Kirkiacharian, M. Ptak, R. Santus et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 439.

(2) B. KIRKIACHARIAN, *Thèse Doct. Sciences*, C. N. R. S. nº A. O. 1047, Paris, 1966.
(3) B. KIRKIACHARIAN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 788.
(4) B. KIRKIACHARIAN et C. MENTZER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2030.
(5) B. KIRKIACHARIAN (à paraître).
(6) T. L. COTTREL, *The Strengths of Chemical Bonds*, Ed. Butterworths London, 1958.
(7) Laboratoire des Gaz du C. N. R. S., 4, avenue de l'Observatoire, Paris (Service du Docteur M. Chaigneau).

(*Laboratoire de Chimie, associé au C. N. R. S.,*
63, *rue Buffon*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Calcul du flux limite de diffusion sur la surface d'une électrode tubulaire lorsque la substance diffusante est issue d'une réaction homogène équilibrée du pseudo premier ordre.* Note (*) de M[lle] **Farida Aouanouk** et M. **Michel Daguenet**, transmise par M. René Lucas.

On calcule l'expression du flux limite sur la surface, lorsque celle-ci est située : d'une part dans la zone d'entrée du tube; d'autre part, au-delà de la distance d'entrée.

Considérons une solution incompressible, à propriétés physiques constantes, en mouvement laminaire et permanent. Lorsque la solution s'écoule dans un tube, il est possible de distinguer deux régimes ([1]) : à partir du bord d'attaque et jusqu'à une distance de l'ordre de 0,1 R.Re (R est le rayon du tube et Re le nombre de Reynolds) la distribution des vitesses peut-être comparée à celle correspondant à un écoulement plan; au-delà de cette distance d'entrée, la couche limite envahit tout le tube et le régime est dit de Poiseuille.

Si U_∞ est la vitesse sur l'axe, la vitesse radiale V_r vaut alors : $U_\infty (1 - r^2/R^2)$ en appelant r la distance radiale comptée à partir de l'axe.

Supposons qu'au sein du liquide, se déroule la réaction homogène, du pseudo premier ordre, rapide, équilibrée :



$$A \rightleftharpoons B. \qquad (1)$$

Si $c_{1,\infty}$, et $c_{2,\infty}$ sont respectivement les concentrations de A et de B au sein de la solution (en moles par litre) il vient : $k_1 c_{1,\infty}, k_2 c_{2,\infty} = 0$, k_1 et k_2 étant les constantes de vitesse des réactions directe et inverse. Posons $c_{1,\infty} + c_{2,\infty} = c_\infty = \text{Cte}$. Supposons que sur la paroi interne du tube, se déroule la réaction également rapide :



$$A \rightarrow C. \qquad (2)$$

Soient c_1, c_2 et D_1, D_2 respectivement la concentration et le cœfficient de diffusion de A et de B. Posons $y = R - r$. Puisque la réaction (2) est rapide et que la substance B n'est ni consommée ni produite sur la surface il vient $(c_1)_{y=0} = 0$ et $(\partial c_2/\partial y)_{y=0} = 0$. Nous nous proposons de déterminer le flux limite de diffusion de A sur la surface $j_A = D_1 (\partial c_1/\partial y)_{y=0}$ pour $D_1 \simeq D_2$.

1. Cas ou la surface réactionnelle est située dans la zone d'entrée du tube. — Supposons que le bord d'attaque de la surface active coïncide avec le bord d'attaque du tube par la solution et mesurons la distance x à partir de ce bord dans le sens de l'écoulement. Si l'épaisseur de la couche limite est petite devant R, la distribution des vitesses peut-être assimilée à celle correspondant à un écoulement uniforme au-dessus d'une surface plane ([1]). Plaçons-nous dans ce cas. Soit V_x et V_y respec-

tivement les composantes de la vitesse suivant les directions des x et des y. Les équations de la diffusion convective sont :

$$D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2} - V_x \frac{\partial c_1}{\partial x} - V_y \frac{\partial c_1}{\partial y} + k_2 c_2 - k_1 c_1 = 0, \tag{3}$$

$$D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial y^2} - V_x \frac{\partial c_2}{\partial x} - V_y \frac{\partial c_2}{\partial y} + k_1 c_1 - k_2 c_2 = 0, \tag{4}$$

avec pour $y = 0$,

$$c_1 = 0, \qquad \frac{\partial c_2}{\partial y} = 0, \qquad V_x = V_y = 0 \tag{5}$$

et pour $y = \infty$,

$$c_{1,\infty} + c_{2,\infty}, \qquad k_1 c_{1,\infty} - k_2 c_{2,\infty} = 0, \qquad V_x = U_\infty. \tag{6}$$

Pour résoudre ce système, on soustrait l'équation (4) préalablement multipliée par k_2/D_2 de l'équation (3) préalablement multipliée par k_1/D_1 : on additionne les équations (3) et (4), on pose $a = c_1 - c_2 k_2/k_1$ et $b = c_1 + c_2 D_2/D_1$. Il vient après simplifications, étant donné que $D_1 \simeq D_2$ et que la réaction (1) est rapide (2) :

$$\frac{\partial^2 a}{\partial y^2} - \left(\frac{k_1}{D_1} + \frac{k_2}{D_2}\right) a = 0, \tag{7}$$

$$\frac{\partial^2 b}{\partial y^2} - \frac{1}{D}\left(V_y \frac{\partial b}{\partial y} + V_x \frac{\partial b}{\partial x}\right) = \frac{\frac{D_2}{D_1} - 1}{D_2 + \frac{k_2}{k_1} D_1}\left(V_y \frac{\partial a}{\partial y} + V_x \frac{\partial a}{\partial x}\right), \tag{8}$$

avec

$$D = \frac{k_1 D_2 + k_2 D_1}{k_1 + k_2}.$$

La solution de (7) satisfaisant la condition à l'infini est

$$a = \alpha \exp\left(-y\sqrt{\frac{k_1}{D_1} + \frac{k_2}{D_2}}\right). \tag{9}$$

Pour résoudre (8) on pose

$$V_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \qquad V_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x}, \qquad \psi = (\nu U_\infty x)^{\frac{1}{2}} f(\eta),$$

$$\eta = \frac{y\left(\frac{U_\infty}{\nu x}\right)^{\frac{1}{2}}}{2}, \qquad f \simeq \frac{1,33\,\eta^2}{2} \quad (3) \quad (\nu \text{ est la viscosité cinématique}),$$

il vient tous calculs faits et compte tenu des conditions aux limites :

$$J_A = D_1 \left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y=0} \simeq \frac{0,34\, D c_\infty \left(\frac{\nu}{D}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{U_\infty}{\nu x}\right)^{\frac{1}{2}}}{1 + 0,34 \left(\frac{\nu}{D}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{U_\infty}{\nu x}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{k_1 D_2}{k_2 D_1} \sqrt{\frac{k_1}{D_1} + \frac{k_2}{D_2}}}. \tag{10}$$

Pour obtenir cette expression, nous avons négligé l'intégrale

$$A_\infty = \frac{1,33\, k_1 (D_2 - D_1)\nu}{2 D_1 (k_2 + k_1) D} \int_0^\infty \exp\left\{-\frac{1,33\,\nu}{6D} t^3\right\} dt \int_0^t \exp\left\{\frac{1,33\,\nu}{6D}\eta^3\right\} \eta^2 a'\, d\eta.$$

Étant donné que $D_1 \simeq D_2$ et que la réaction (1) est rapide. Lorsque $D_1 = D_2$, l'expression (10) prend une valeur plus simple qu'il est aisée de calculer directement à partir des équations de diffusion.

2. Cas ou la surface réactionnelle est située au-dela de la distance d'entrée. — L'écoulement s'effectue en régime de Poiseuille. Soit x l'élongation mesurée dans le sens de l'écoulement. Si l'on suppose que l'épaisseur de la couche limite de diffusion est petite devant R, il vient $y \ll 1$ et $U_\infty(1 - r^2/R^2) \simeq 2 U_\infty y/R$. Les équations de la diffusion convective s'écrivent alors

$$2 U_\infty \frac{y}{R} \frac{\partial c_1}{\partial x} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial y^2} + k_2 c_2 - k_1 c_1, \tag{11}$$

$$2 U_\infty \frac{y}{R} \frac{\partial c_2}{\partial x} = D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial y^2} - k_2 c_2 + k_1 c_1, \tag{12}$$

avec pour $y = 0$,

$$c_1 = 0, \qquad \frac{\partial c_2}{\partial y} = 0 \tag{13}$$

et pour $y = \infty$,

$$c_{1,\infty} + c_{2,\infty} = c_\infty, \qquad k_1 c_1 - k_2 c_2 = 0. \tag{14}$$

Les mêmes transformations et simplifications que celles effectuées précédemment pour passer des équations (3) et (4) aux équations (7) et (8) permettent alors d'écrire

$$\frac{\partial^2 a}{\partial y^2} - \left(\frac{k_1}{D_1} + \frac{k_2}{D_2}\right) a = 0, \tag{15}$$

$$\frac{\partial^2 b}{\partial y^2} - \frac{2 U_\infty y}{DR} \frac{\partial b}{\partial x} = \frac{2 U_\infty y \left(\frac{D_2}{D_1} - 1\right)}{R\left(\frac{k_1 D_2 + k_2 D_1}{k_1}\right)} \frac{\partial a}{\partial x}. \tag{16}$$

La solution de (15) satisfaisant la condition à l'infini est semblable à (9). Pour résoudre (16), posons $\eta = y(U_\infty/DRx)^{1/3}$, il vient tous calculs faits et compte tenu des conditions aux limites :

$$J_A = D_1 \left(\frac{\partial c_1}{\partial y}\right)_{y=0} \simeq \frac{0,7\, D c_\infty \left(\frac{U_\infty}{DRx}\right)^{\frac{1}{3}}}{1 + 0,7 \left(\frac{U_\infty}{DRx}\right)^{\frac{1}{3}} \frac{k_1 D_2}{k_2 D_1} \sqrt{\frac{k_1}{D_1} + \frac{k_2}{D_2}}}. \tag{17}$$

Lorsque la réaction hétérogène est de nature électrochimique et qu'un électrolyte support est présent, les formules (10) et (17) permettent de déterminer [si l'électrolyte ne contient pas plus de trois ions ([7])], la densité i_d du courant limite de diffusion par la relation $i_d = n\mathrm{F}j_{\mathrm{A}}$. Ici F est le Faraday et n la valence de la réaction électrochimique.

(*) Séance du 1er septembre 1969.

([1]) V. G. LEVITCH, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, 1962 (trad. angl.).
([2]) R. R. DOGONADSE, *Zh. Fiz. Khim.*, 32, 1958, p. 2437.
([3]) H. BLASIUS, *Z. Math. u. Phys.*, 56, 1908, p. 1; *N. A. C. A.*, T. M., 1256, 1950.

(*Laboratoire d'Électrochimie,*
Département de Chimie,
Faculté des Sciences d'Alger,
2, *rue Didouche-Mourad,*
Alger, Algérie.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mobilisation du fer de la ferritine par des agents complexants. Étude polarographique.* Note (*) de M. **Stein Deron**, Mlle **Jeanine Dognin** et M. **Jean-Luc Girardet**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude polarographique de la mobilisation du fer de la ferritine en solution aqueuse montre que la quantité totale de fer mobilisé est fonction du temps et de la nature de l'agent complexant. Une partie du fer est immédiatement mobilisable et réductible électrochimiquement, même en l'absence de complexant.

La ferritine est une protéine grossièrement sphérique de masse moléculaire voisine de 900 000 et se compose de deux parties :

— l'apoferritine, formant une coque protéique de dimension extérieure 100 Å, et de dimension intérieure 70 Å environ;

— la partie interne, située dans cette coque, contenant le fer et de composition chimique $(FeOOH)_8$; $FeOOPO_3H_2$ [1].

La teneur en fer de la ferritine est variable, le maximum étant de l'ordre de 23 %.

Mobilité du fer et absorption intestinale. — Ces variations de la teneur en fer de la ferritine montrent qu'il existe un mécanisme responsable de la mobilité du fer, permettant à celui-ci d'être, suivant les besoins, stocké ou utilisé par l'organisme. Pour expliquer ce mécanisme, diverses hypothèses ont été faites, qui sont liées aux divers schémas proposés pour l'absorption intestinale du fer.

Un schéma est proposé par Saltman [2] qui fait l'hypothèse d'un mécanisme de chélation du fer, en montrant, d'une part qu'il est possible de synthétiser de la ferritine à partir d'apoferritine et de chélates de fer en passant par un intermédiaire appelé « ferritine non cristallisable »; d'autre part, qu'il est possible de mobiliser le fer de la ferritine en présence d'agents chélatants, sans faire intervenir de phénomènes oxydoréductifs.

Notre but est de compléter ces expériences en utilisant la polarographie et en nous plaçant dans des conditions aussi proches que possible de celles des expériences de Saltman et coll.

Matériels et méthode. — La ferritine utilisée est préparée à partir de rate de cheval, par la « Nutritional Biochemical Corporation ». La teneur en fer de cette ferritine n'est pas absolument constante, mais toujours voisine de 10 %. Les solutions utilisées sont telles que l'on ait une teneur en fer de 0,5 mg/ml.

Les agents chélatants utilisés sont du nitrilotriacétate de sodium (NTA) et de l'éthylènediaminetétraacétate-tétrasodique (EDTA).

Le témoin minéral est du chlorure ferrique $FeCl_3$, $6H_2O$ pour analyse. Toutes les expériences ont été faites en milieu tamponné tris-HCl à pH 7,4.

Le polarographe utilisé est un « Polarecord Metrohm » E 261 et la gamme de potentiels explorée va de 0 à — 2 V.

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée.

Résultats 1° *Témoin minéral.* — Nous avons soumis à une étude polarographique, dans des conditions constantes de température (25°C) et de pH (7,4), des solutions aqueuses contenant des ions Fe^{3+} à 10^{-3} M, complexés sous la forme Fe(OH)L avec du NTA 10^{-1} M, 10^{-2} M et 10^{-3} M et

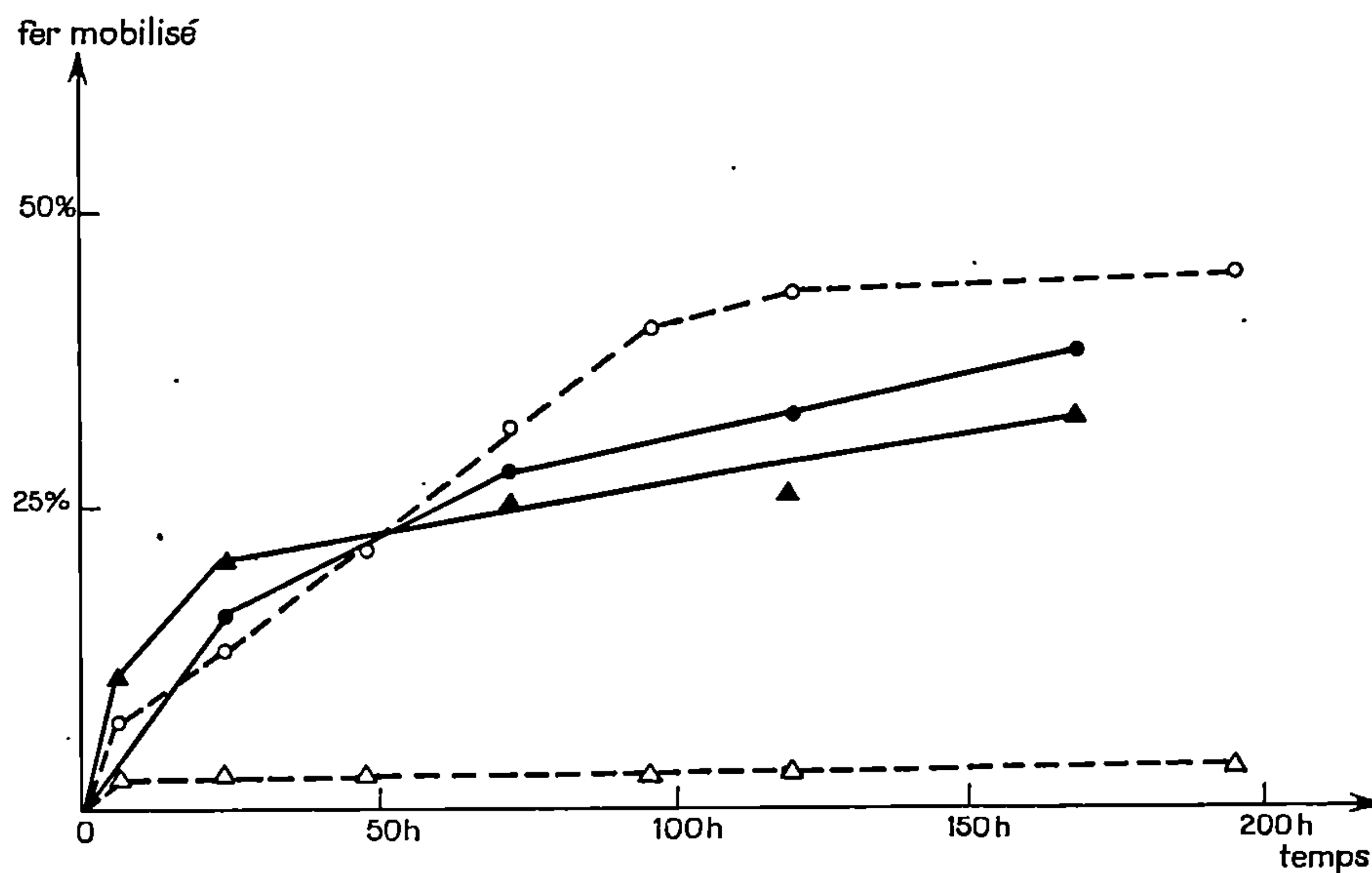


Fig. 1.

○ NTA 10^{-1} M (dialyse); ● NTA 10^{-1} M (polarographie);
△ EDTA 10^{-1} M » ▲ EDTA 10^{-1} M »

sous les formes Fe(OH)L et FeL avec de l'EDTA 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M. Les courbes $i = f(E)$ montrent que les réductions $Fe(III) + e^- \rightarrow Fe(II)$ s'effectuent à un potentiel bien déterminé : — 0,09 V avec l'EDTA; — 0,10 V avec le NTA. L'intensité de la vague est absolument constante et égale à 3,4 μA, valeur qui sera prise comme référence correspondant à la réduction totale des ions ferriques. Il faut noter, cependant, une exception : dans le cas où l'on opère avec une faible concentration en NTA (10^{-3} M), on observe une deuxième vague à un potentiel de — 0,37 V, vraisemblablement due à l'existence d'une autre espèce chimique, peut être $Fe(III)(OH)_2^+$. Dans ce cas, c'est la somme des intensités des deux vagues qui est égale à 3,4 μA.

2° *Ferritine en présence d'agents chélatants.* — L'examen des courbes $i = f(E)$ montre qu'on a toujours deux vagues de réduction :

— une vague dont l'intensité est fonction de la nature du chélatant et de sa concentration, et du temps de complexation. Le potentiel de

demi-vague correspondant est de — 0,09 V pour l'EDTA et de — 0,10 V pour le NTA;

— une vague, d'intensité constante (0,16 μA) quels que soient le chélatant, sa concentration et le temps de complexation. Le potentiel de demi-vague correspondant est de — 0,46 V.

3° *Ferritine seule.* — L'examen des courbes $i = f(E)$ montre une vague de réduction du fer ferrique d'intensité 0,19 μA et dont le potentiel de

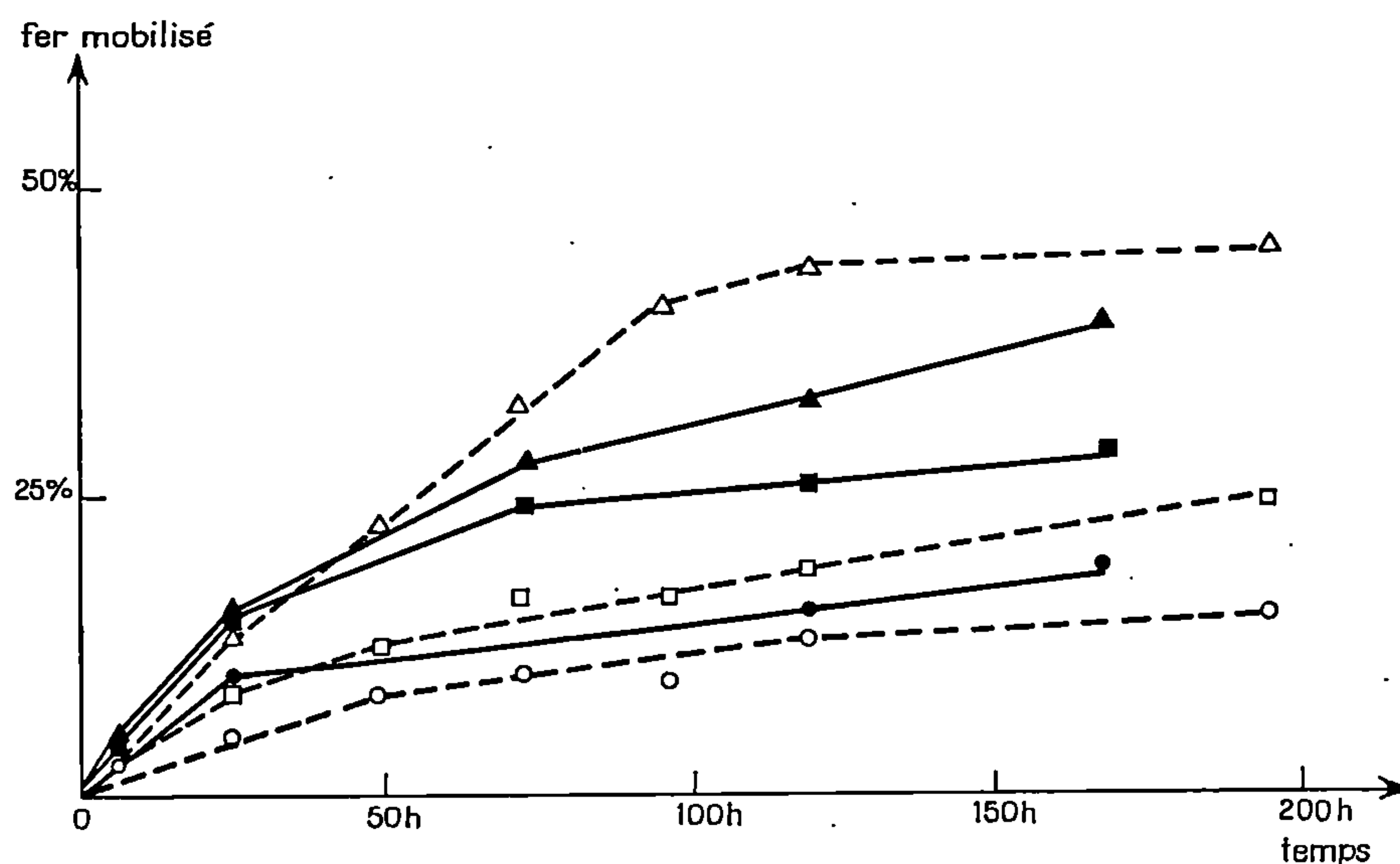


Fig. 2.

△	NTA 10^{-1} M (dialyse);	▲	NTA 10^{-1} M (polarographie).
□	NTA 10^{-2} M »	■	NTA 10^{-2} M »
○	NTA 10^{-3} M »	●	NTA 10^{-3} M »

demi-vague est de — 0,53 V. On retrouve la réduction de ce fer : $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ au potentiel — 1,34 V, avec une intensité exactement double de la précédente.

Discussion. — En présence d'agents chélatants, le fer total libéré est celui qui correspond à la somme des intensités des deux vagues observées. La figure 1 représente la variation de la quantité de fer mobilisé en fonction du temps, en présence de NTA 10^{-1} M et d'EDTA 10^{-1} M, comparée avec les résultats de Saltman et coll. ([3]); la figure 2 représente les résultats identiques en présence de NTA 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M et la figure 3 en présence d'EDTA 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M.

L'examen de ces courbes montre que nous obtenons des résultats identiques à ceux de Saltman, en ce qui concerne le NTA, mais que de gros écarts se manifestent, en ce qui concerne l'EDTA. Ces écarts peuvent provenir de variations dans la détection du fer lié à l'EDTA par la polaro-

graphie et par la dialyse. Nous pensons compléter ces résultats par l'étude d'autres chélatants organiques, tels que les butylphosphates $(C_nH_{2n+1})_x$ $PO(OH)_{4-x}$, de manière à étudier l'influence de n, donc de l'encombrement stérique sur ces mesures polarographiques.

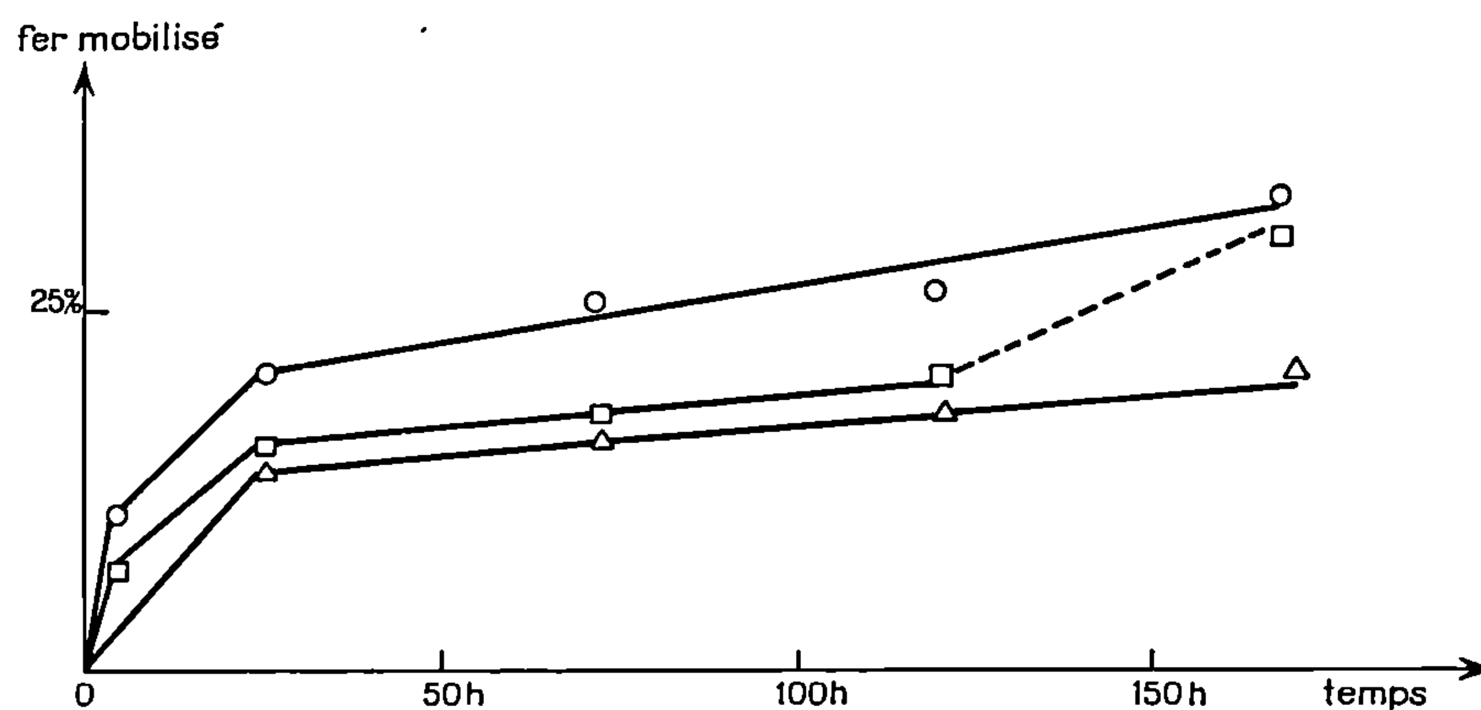


Fig. 3.

○ EDTA 10^{-1} M (polarographie);
□ EDTA 10^{-2} M »
△ EDTA 10^{-3} M »

D'autre part, on voit qu'une partie du fer de la ferritine est immédiatement mobilisable et réductible électrochimiquement. Ce fer est vraisemblablement sous deux formes légèrement différentes en présence ou en l'absence de chélatant, comme l'indique la différence des potentiels de demi-vague (— 0,46 et — 0,53 V). En supposant que l'électrolyse de ce fer est contrôlée par sa diffusion vers l'électrode, et que cette diffusion est caractérisée par un coefficient du même ordre que celui de Fe(III)L, cette fraction représenterait 5 % du fer total, estimation vraisemblablement sous-évaluée, le coefficient de diffusion devant être plus faible dans le cas du fer lié à une macromolécule.

(*) Séance du 8 septembre 1969.

(1) S. Granick et P. Hahn, *J. Biol. Chem.*, 155, 1944, p. 661.
(2) P. Saltman, *J. Chem. Education*, 42, 1965, p. 682.
(3) L. Pape, J. S. Multani, C. Stitt et P. Saltman, *Biochem. J.*, 7, 1968, p. 613.

(*Laboratoire de Biologie cellulaire,*
Centre d'Études nucléaires de Grenoble,
CEDEX n° 85, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Méthodes visuelles d'étude de l'effet magnétoélectrique en solutions aqueuses.* Note (*) de MM. **Alain Olivier** et **Camille Nicollin**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit deux méthodes qui permettent de suivre à l'œil ou à l'aide d'une caméra l'établissement et l'évolution de l'effet magnétoélectrique dans une solution aqueuse hétérogène d'acide nitrique et de permanganate de potassium et l'on présente les résultats obtenus.

Plusieurs travaux sur l'effet magnétoélectrique en solutions aqueuses [(1) à (8), (10), (11)] mettent en évidence l'existence d'une tension électrique suivant la direction Ox quand l'échantillon est soumis à un courant continu d'électrolyse suivant Oz et à une induction magnétique continue suivant Oy.

Cherchant à rendre visible ce phénomène, nous travaillons, contrairement à ce qui s'est fait précédemment, sur un mélange hétérogène formé d'une solution homogène d'acide nitrique dilué ($2{,}9.10^{-2}$ N) dans laquelle nous introduisons quelques dizièmes de centimètres cubes d'une solution de $KMnO_4$ (2.10^{-2} molaire). Il est intéressant d'utiliser ce sel car sa susceptibilité magnétique est faible $+20.10^{-6}$ C.G.S. (9) et son anion est fortement coloré. L'étude est faite dans une cellule parallélépipédique de $2\times20\times80$ mm³ réalisée en verre (10). Le permanganate de potassium est introduit à l'aide d'un capillaire dans la partie inférieure de cette cellule. Nous suivons à l'œil ou à l'aide d'une caméra le déplacement ascendant de la surface de séparation horizontale entre solutions incolore et colorée. Lorsqu'elle atteint la zone centrale de l'entrefer, nous établissons le courant d'électrolyse d'une intensité inférieure à 10 mA ainsi que l'induction magnétique d'une valeur maximale de 1,175 Ts.

En l'absence de courant ou d'induction ou en l'absence des deux, la surface de séparation entre les deux solutions est diffuse et ne subit aucune modification visible. L'action combinée des deux champs, magnétique et électrique, entraîne dans un premier temps un rassemblement des ions MnO_4^-, la surface de séparation devenant très nette. Dans un deuxième temps, le front prend l'allure représentée à la figure 1.

Au cours de cette étude, nous observons les phénomènes suivants :

1° L'allure de la surface de séparation devient sensiblement symétrique par rapport au plan Oyz quand nous changeons le signe du courant d'électrolyse ou de l'induction magnétique.

2° En début d'expérience, l'inclinaison de la surface de séparation se produit en 1 mn environ. En prolongeant l'expérience par inversions successives de l'induction, le temps nécessaire à l'établissement de cette inclinaison augmente à chaque inversion pour atteindre plusieurs minutes.

3° La courbure de la surface de séparation dépend des paramètres suivants : intensité d'électrolyse, induction magnétique, concentration de HNO_3 et concentration de $KMnO_4$; l'orientation de l'inclinaison s'inverse quand l'intensité ou l'induction croît ou quand la concentration de HNO_3 ou $KMnO_4$ diminue. Ceci est en accord avec les résultats quantitatifs relatifs aux solutions d'acide phosphorique [(7), (10)].

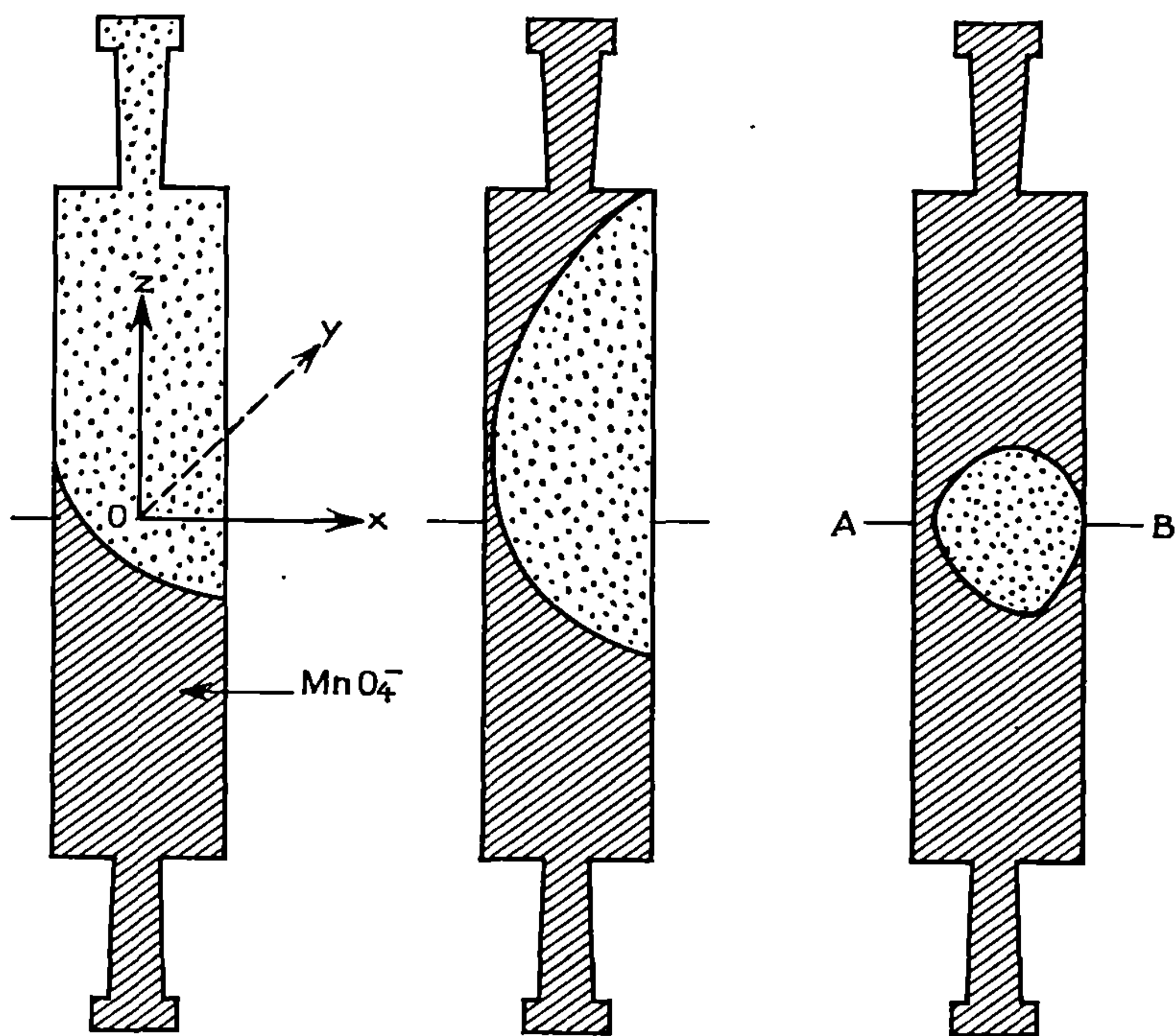


Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3.

4° La mesure de la tension magnétoélectrique entre les sondes de platine A et B permet de constater que toute variation de l'allure de la surface de séparation se traduit par une variation correspondante de cette tension. Les tensions obtenues sont comprises entre quelques millivolts et 400 mV suivant la valeur des paramètres.

5° Lorsque nous prolongeons l'expérience sans en modifier les paramètres, nous constatons que les ions MnO_4^- suivent une trajectoire privilégiée (*fig.* 2) pour donner finalement un domaine central incolore au niveau de l'entrefer (*fig.* 3).

Ceci pouvant être, entre autres hypothèses, le résultat d'un mouvement tourbillonnaire, nous effectuons une deuxième série d'expériences, dans lesquelles le permanganate est ajouté dans la partie supérieure de la cellule. Cette deuxième méthode permet de suivre la trajectoire d'une goutte de permanganate et d'en voir les modifications quand le courant d'électrolyse ou l'induction magnétique varie. Il s'établit effectivement un mouvement tourbillonnaire, dans certaines conditions.

Ces méthodes qui rendent visible l'évolution de l'effet magnétoélectrique nous permettent de vérifier que ce phénomène est lié à un déplacement d'ions : les ions MnO_4^-, visibles, sont confinés au niveau de l'entrefer; il doit en être de même pour les ions non visibles [(1), (3), (11)]. Dans le cas étudié, il se forme dans la cellule des zones de concentrations différentes dont nous nous proposons d'étudier la composition afin de déterminer la nature de la pile ainsi créée. Celle-ci peut être une pile de concentration où les deux solutions se trouvent en contact direct. La poursuite de ces travaux doit nous amener à connaître plus intimement le mécanisme de l'effet magnétoélectrique ainsi que les interactions ions-ions et ions-solvant qui lui sont liées.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) J. EULER, *Elektrotechn. Z.*, 12, 1960, p. 537.
(2) D. LAFORGUE-KANTZER, *Electrochim. Acta*, 4, 1961, XII; *J. Phys.*, 25, 1964, p. 840; *Electrochim. Acta*, 10, 1965, p. 585.
(3) A. M. EVSEEV, *Zh. Fiz. Khim.*, 36, 1962, p. 1610.
(4) P. MERGAULT et J. PAGÈS-NELSON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4656.
(5) L. LECLERCQ, *D.E.A.*, Reims, 1966.
(6) E. MULLER, *D.E.S.*, Lyon, 1966.
(7) A. OLIVIER, C. NICOLLIN et D. LAFORGUE-KANTZER, *Ann. Univ. Reims et A.R.E.R.S.*, 6, 1968, p. 14.
(8) M. AMMAR, *D.E.A.*, Lyon, 1968.
(9) *Handbook of Chemistry*, 45e éd., 1964-1965.
(10) A. OLIVIER, *D.E.S.*, Reims, 1967.
(11) J. PAGÈS-NELSON, *Thèse*, Paris, 1969.

(*Laboratoire d'Électrochimie,*
Faculté des Sciences,
Moulin de la Housse,
51-*Reims, Marne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des courbes capacité différentielle-potentiel des électrodes d'or au contact de solutions aqueuses de fluorure de sodium à différentes concentrations.* Note (*) de M. **Jean Clavilier** et Mme **Nguyen Van Huong**, présentée par M. Georges Champetier.

On étudie les conditions expérimentales permettant de limiter l'effet des impuretés résiduelles des solutions sur les courbes capacité différentielle-potentiel du système or/fluorure de sodium aqueux. Le potentiel de charge nulle du métal se situe à — 0,060 V (e. c. s.) ± 0,010. Pour interpréter les valeurs de la capacité au potentiel de charge nulle par le modèle de couche double sans adsorption spécifique on doit tenir compte du rôle de la rugosité de l'électrode et de celui de l'hétérogénéité cristallographique de la surface.

La détermination en régime potentiodynamique des courbes capacité différentielle-potentiel C(V) [1] déduites de la mesure du courant sinusoïdal basse fréquence implique l'existence d'une relation entre la fréquence de mesure et la vitesse de balayage maximale utilisable afin de limiter la modulation d'amplitude de ce courant, provenant de la variation d'admittance du système, entre deux périodes successives du signal de mesure. Si l'on désire étendre le domaine de mesure vers les très basses fréquences, on devra donc réduire la vitesse de balayage et s'approcher ainsi des conditions stationnaires. On remarque alors, avec les solutions de fluorure de sodium, aux vitesses inférieures à quelques dizaines de millivolts par seconde, dans la région anodique des courbes C(V), de légères déformations attribuables à des phénomènes cinétiques lents (diffusion d'impuretés), qui imposent à leur tour une limite inférieure au choix des vitesses de balayage, limite que l'on peut chercher à abaisser de différentes manières.

Pour diminuer directement le taux des impuretés présentes dans les solutions, on utilisait de l'eau obtenue après quatre distillations fractionnées, la seconde et la troisième distillation étaient faites sur du permanganate de potassium acidifié, la conductivité atteinte était de $10^{-7}\ \Omega^{-1}.\mathrm{cm}^{-1}$. Cette eau servait à la recristallisation du sel et à la préparation des solutions.

Le fluorure de sodium *pro analysi* était calciné, avant toute mise en solution, dans un creuset en or et purifié par deux cristallisations fractionnées effectuées dans des récipients en téflon. La préparation des électrodes d'or sphériques a été décrite dans la référence [2]. La cellule de mesure était en verre « pyrex » et pour éviter une contamination éventuelle par dissolution du verre la durée d'une expérience ne dépassait pas 1 h; dans ces conditions, il n'y avait pas d'évolution des courbes C(V) entre le début et la fin de l'expérience. Toutes les courbes étaient enregistrées au cours d'un balayage anodique, la solution étant saturée d'argon à 25°C.

Sur la figure 1, on remarque pour les vitesses de 40 et 80 $\mathrm{mV.s^{-1}}$ un déplacement des courbes dans le sens du balayage, cet effet est attribuable

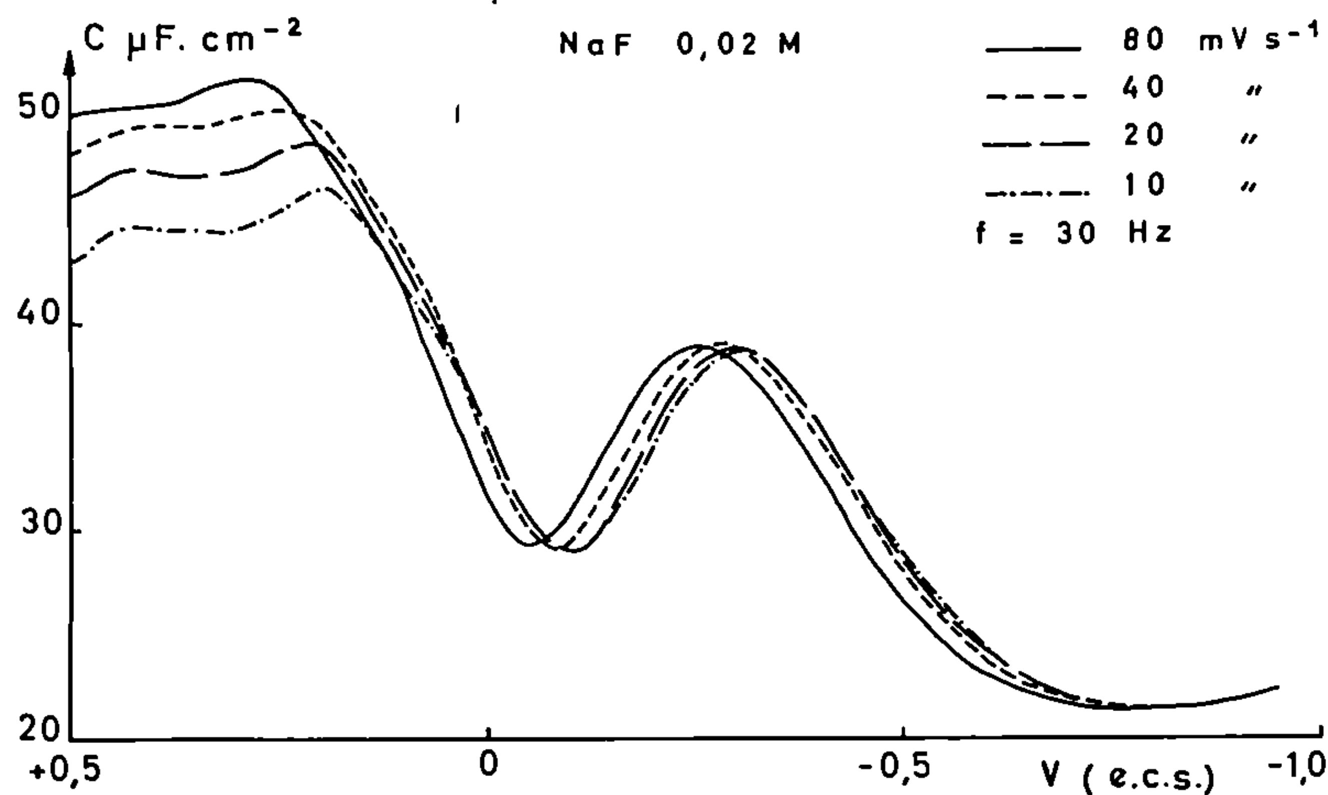


Fig. 1. — Courbe capacité différentielle-potentiel de l'électrode d'or à différentes vitesses de balayage.

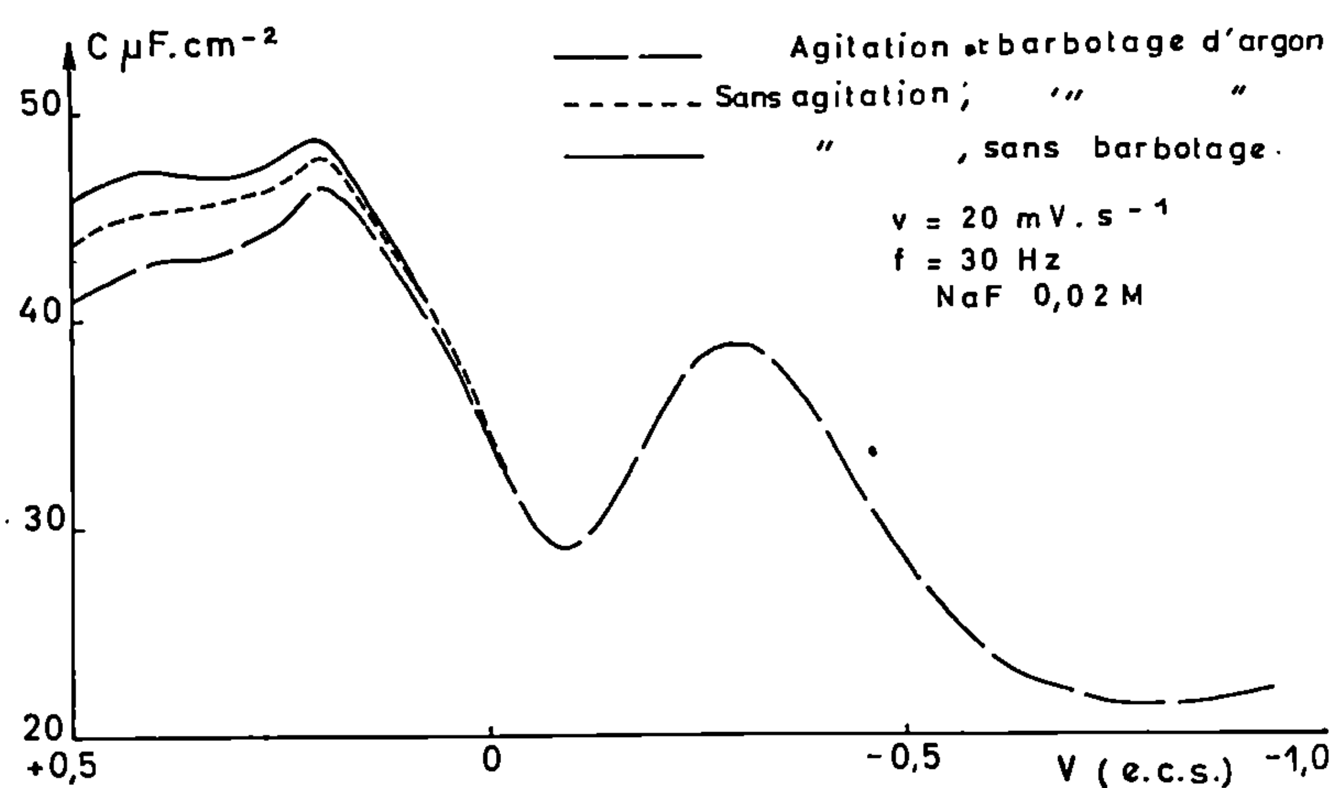


Fig. 2.

au temps de réponse du dispositif expérimental, cependant de toutes les courbes celle relevée à 80 mV.s^{-1} atteint, avec retard, les valeurs de capacité les plus élevées dans la région anodique. Les courbes enregistrées à 10 et 20 mV.s^{-1} se superposent de l'extrémité cathodique jusqu'à + 0,05 V (e. c. s.) et, en particulier, dans la région du minimum.

A partir de + 0,05 V (e. c. s.) jusqu'au début de la formation de l'oxyde (+ 0,6 V e. c. s.) la courbe correspondant à la vitesse la plus lente passe par les valeurs les plus basses, ce qui peut être considéré comme le résultat d'une légère contamination de la surface de l'électrode.

En mettant en évidence le rôle de l'agitation de la solution sur les valeurs de la capacité dans le domaine anodique, les courbes de la figure 2 montrent que l'apport des impuretés par convection et diffusion était responsable de leur déformation. Pendant l'enregistrement de ces courbes la solution était

respectivement agitée par la rotation d'un barreau magnétique enrobé de « téflon » et un barbotage d'argon (courbe 1), par le seul barbotage (courbe 2), au repos (courbe 3).

Les phénomènes décrits étaient reproductibles et ne dépendaient que de la vitesse de balayage ou du régime d'agitation, on a pu aussi remarquer que leur importance était en relation avec le degré de pureté des constituants de la solution. Du fait de l'existence d'une compétition d'adsorption, cette influence des impuretés n'était pas observée avec d'autres électrolytes

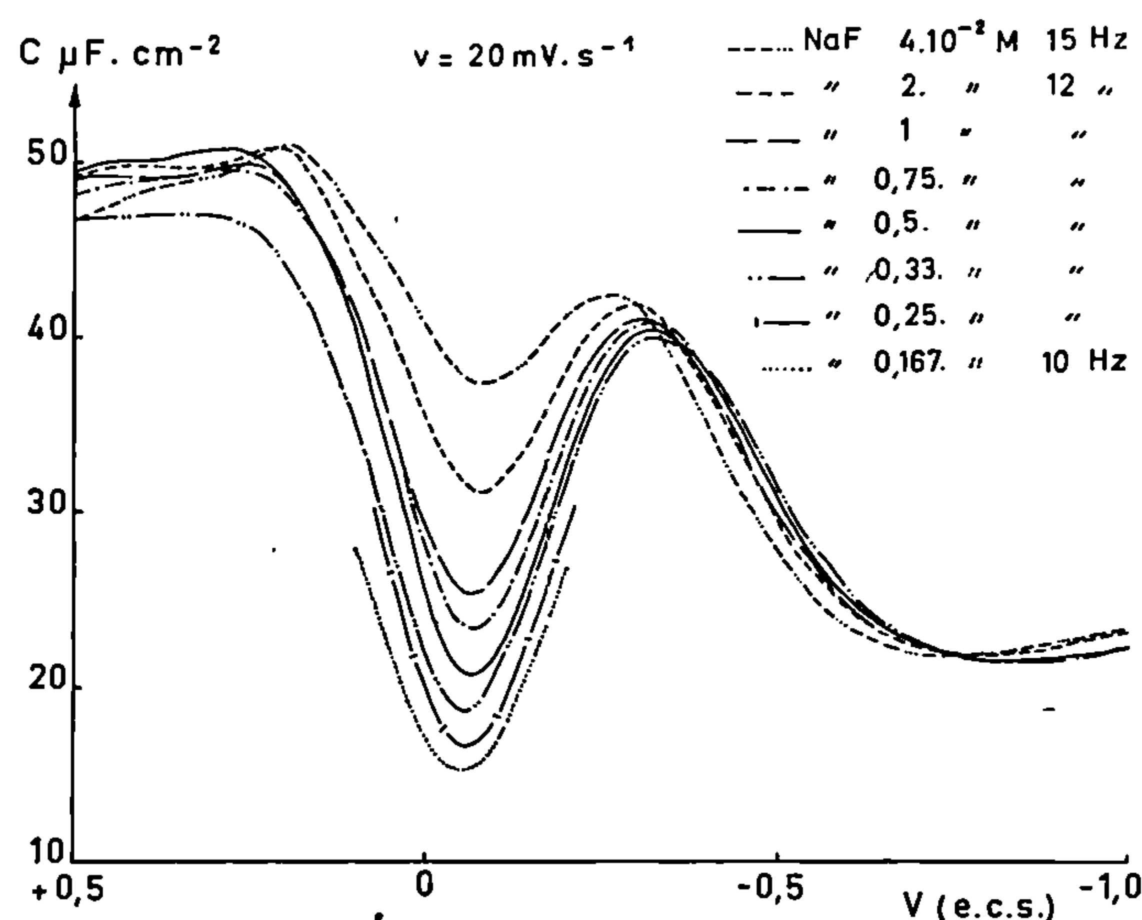


Fig. 3. — Influence de la concentration de l'électrolyte sur les courbes capacité différentielle-potentiel du système or-fluorure de sodium.

dont les anions s'adsorbent spécifiquement sur l'or (SO_4^-, Cl^-). On peut donc voir dans l'extrême sensibilité à la contamination de la grandeur mesurée l'indice d'une absence d'adsorption spécifique des ions F^-.

L'influence de la concentration du sel sur les courbes C(V) est représentée sur la figure 3. La présence d'un minimum sur les courbes à — 0,060 V (e. c. s.) $\pm$ 0,010 est conforme aux observations déjà faites avec d'autres électrolytes [K_2SO_4 ([2]), KNO_3 ([3])] et permet d'y situer le potentiel de charge nulle de l'or. L'interprétation de ce réseau de courbes se heurte à certaines des difficultés signalées dans le cas du gallium ([4]). L'application de la relation (1) aux valeurs de C mesurées au minimum des courbes

$$C^{-1} = C_i^{-1} + C_d^{-1}, \qquad (1)$$

où C_d représente la capacité différentielle théorique de la couche diffuse pour une charge nulle, C_i une constante, conduit à une représentation linéaire dont le coefficient angulaire est voisin de 0,5. D'après la figure 3, il nous paraît difficile d'attribuer à l'adsorption spécifique des ions l'écart

entre la valeur expérimentale et la valeur unité théorique. On peut envisager — en dehors d'un effet de dispersion de C avec la fréquence que nous n'avons pas observé et du fait d'une mesure effectuée à très basses fréquences — deux causes propres aux électrodes solides responsables de cet écart : la rugosité (r) supposée uniforme et la distribution non uniforme de l'adsorption sur la surface de l'électrode qui dépend de l'orientation cristallographique de l'élément de surface considéré. En tenant compte de ces faits, on interprète cet écart en appliquant en première approximation la relation (1) sous la forme

$$(C - C_0)^{-1} = (C_l^{-1} + C_d^{-1})\,(\alpha r)^{-1} \qquad (2)$$

dans laquelle α est la fraction de surface où les adsorptions des ions possèdent localement une valeur constante à un potentiel donné, C_0 la capacité de la fraction $(1 - \alpha)$ où les adsorptions ont des valeurs différentes de celles de la fraction α. Une valeur de C_0 a été obtenue en extrapolant les valeurs de C à concentration nulle. Il faudrait toutefois pouvoir disposer d'une valeur précise de r, obtenue de manière indépendante.

(*) Séance du 22 septembre 1969.

(1) J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
(2) M. Petit et J. Clavilier, *Comptes rendus*, 263, série C, 1967, p. 145.
(3) J. Clavilier et Nguyen Van Huong, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 207.
(4) A. N. Frumkin et N. B. Grigoriev, *Elektrokhim.*, 4, 1968, p. 533.

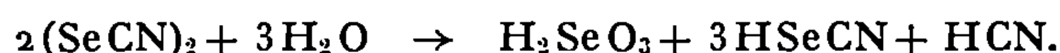
(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.)

ÉLECTROCHIMIE ORGANIQUE. — *Les propriétés électrochimiques de l'ion sélénocyanate et la dismutation du sélénocyanogène au sein de l'acétonitrile.* Note (*) de MM. **Georges Cauquis** et **Gérard Pierre**, présentée par M. Louis Néel.

Dans l'acétonitrile anhydre, l'ion sélénocyanate $SeCN^-$ s'oxyde à l'électrode de platine en radical $SeCN^\bullet$ qui se dimérise en sélénocyanogène $(SeCN)_2$. Au cours des essais d'isolement, celui-ci se dismute en sélénocyanate de sélénium $Se(SeCN)_2$ et en cyanure de sélénium $Se(CN)_2$. La réduction électrochimique de ce dernier composé conduit à l'ion $SeCN^-$ et au cyanogène $(CN)_2$.

Poursuivant notre étude [1] des propriétés électrochimiques que présentent au sein de l'acétonitrile les ions cyanés dérivés de certains éléments du Groupe VI, nous présentons ici les résultats obtenus à propos de l'oxydation de l'ion sélénocyanate $SeCN^-$.

A notre connaissance, les seuls travaux relatifs à l'oxydation électrochimique de cet ion se limitent à une tentative de préparation du sélénocyanogène $(SeCN)_2$ mettant en œuvre l'électrolyse de solutions méthanoliques de sélénocyanate de potassium [2] et à la description d'une préparation électrochimique de composés organiques sélénocyanés qui, de toute évidence, fait intervenir cette oxydation [3]. L'oxydation chimique a fait l'objet, pour sa part, de plusieurs mémoires [[4], [5], [6]] qui supposent tous la formation transitoire de sélénocyanogène qui serait instable, en particulier dans les milieux aqueux dans lesquels il disparaîtrait lentement selon le bilan réactionnel



$$2(SeCN)_2 + 3H_2O \rightarrow H_2SeO_3 + 3HSeCN + HCN.$$

Dans l'acétonitrile 10^{-1} M en perchlorate de lithium, une solution de sélénocyanate de potassium 2.10^{-3} M présente à l'électrode tournante à disque de platine poli une courbe voltampérométrique ne possédant qu'une seule vague. Celle-ci est contrôlée par la diffusion [7] et son potentiel de demi-vague est de $0{,}06 \pm 0{,}02$ V par rapport à l'électrode de comparaison Ag/Ag^+ 10^{-2} M. La courbe représentant la variation du potentiel d'électrode en fonction de $\log[i/(i_{lim} - i)^2]$ est une droite. La valeur du courant limite suggérant en outre, par comparaison avec la courbe voltampérométrique de l'ion I^- [8], que la réaction primaire est un échange monoélectronique, ce dernier résultat laisse supposer [7] que le processus d'électrode est



$$(1) \qquad 2SeCN^- - 2e \rightarrow (SeCN)_2.$$

Une oxydation réalisée au potentiel contrôlé de 0,30 V conduit effectivement à une solution jaune ($\lambda_{max} = 324 \pm 2$ nm, $\varepsilon = 330 \pm 30$) du

dimère après le passage de 1 F/ion-g de sélénocyanate. En dépit de son instabilité, ce dimère peut être réduit par voie électrochimique. Immédiatement après l'oxydation du sélénocyanate, la solution présente en effet en réduction une vague ($E_{1/2} = 0,03 \pm 0,02$ V) contrôlée par la diffusion ([7]) et une réduction effectuée au potentiel contrôlé de — 0,20 V régénère approximativement la quantité initiale d'ion sélénocyanate en mettant en jeu une coulométrie qui est de nouveau voisine de 1 F/ion-g.

En revanche, il n'a pas été possible d'isoler le sélénocyanogène. Toutes nos tentatives utilisant une évaporation du solvant à basse température n'ont conduit, comme le simple abandon des solutions issues de l'oxydation du sélénocyanate de potassium, qu'à des mélanges desquels on ne peut isoler, à côté d'un peu de sélénium, que le sélénocyanate de sélénium $Se(SeCN)_2$, cristaux jaunes, F_{inst} 133°C et le cyanure de sélénium $Se(CN)_2$, cristaux incolores sublimables, F_{inst} 132°C. Ces deux dernières espèces ont été identifiées par leurs analyses centésimales et leurs spectres d'absorption infrarouge (nujol entre lames de CsBr) qui présentent bien, respectivement, les absorptions situées à 2131, 513, 364 cm^{-1} et à 2183, 608, 516, 345, 310 cm^{-1} et qui ont déjà été attribuées à ces structures ([6]).

On observe donc de nouveau, au sein de l'acétonitrile, la réaction de dismutation



$$(2) \qquad 2(SeCN)_2 \rightarrow Se(SeCN)_2 + Se(CN)_2$$

qui a déjà été décrite à propos de l'oxydation du sélénocyanate de potassium par le pentafluorure d'iode ([6]). Mais si l'on retient le bilan réactionnel (2), le sélénocyanate de potassium et le cyanure de sélénium ont été isolés ici avec des rendements beaucoup plus élevés que ceux que l'on obtient par la voie de cette oxydation chimique puisqu'ils sont respectivement voisins de 90 et 60 % par rapport au sélénocyanate de potassium initial.

La présence de sélénium à côté des deux produits de cette dismutation peut s'expliquer grâce à l'observation suivante : une solution, dans l'acétonitrile, de sélénocyanate de sélénium préalablement purifié laisse déposer assez rapidement du sélénium tandis qu'il se forme du sélénocyanogène ainsi que le démontre sa courbe voltampérométrique. On peut établir ainsi que la réaction d'oxydoréduction



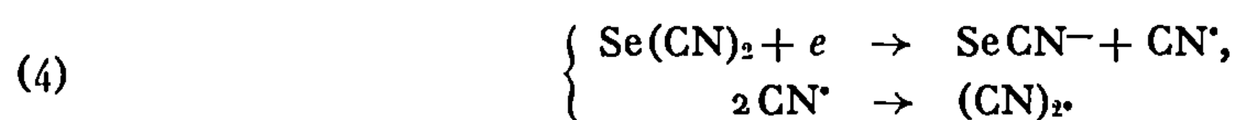
$$(3) \qquad Se(SeCN)_2 \rightarrow Se + (SeCN)_2$$

se superpose à la dismutation (2), de sorte que, dans l'acétonitrile, les deux seules espèces stables sont en définitive le sélénium élémentaire

(degré d'oxydation o) et le cyanure de sélénium dans lequel on peut attribuer à cet élément le degré d'oxydation de + II. L'isolement de sélénocyanate de sélénium après l'oxydation électrochimique du sélénocyanate de potassium ne peut donc s'expliquer que par le fait que la dismutation du sélénocyanogène ne devient rapide, ainsi que l'on peut le constater, que lorsque l'acétonitrile a été presque complètement évaporé.

L'instabilité que possède le sélénocyanate de sélénium au sein de l'acétonitrile n'a pas permis d'étudier les propriétés électrochimiques qu'il est susceptible de présenter dans ce milieu mais, en revanche, celles du cyanure de sélénium sont aisément observables. Ce dernier composé fournit en effet en réduction, sur platine, une vague bien définie mais possédant un maximum ($E_{1/2}$ voisin de — 0,50 V). La réduction au potentiel contrôlé de — 0,60 V met en jeu un faraday par mole de $Se(CN)_2$ et fait apparaître en oxydation la vague caractéristique de l'ion sélénocyanate tandis qu'il subsiste en réduction une vague dont le potentiel de demi-vague est voisin de — 0,90 V. Cette dernière courbe voltampérométrique a pu être attribuée ([9]) au cyanogène $(CN)_2$ par comparaison avec celle d'une solution résultant, soit du barbotage de ce gaz ([10]) dans l'acétonitrile, soit de l'oxydation au sein du même solvant, à 1,30 V, du cyanure de tétraéthylammonium ([11]) qui fournit bien dans ces conditions ce même dimère ([12]).

Le cyanure de sélénium semble donc se réduire selon la suite de réactions



$$(4)\qquad \left\{\begin{array}{lcl} Se(CN)_2 + e & \rightarrow & SeCN^- + CN^{\bullet}, \\ 2\,CN^{\bullet} & \rightarrow & (CN)_2. \end{array}\right.$$

L'obtention de sélénocyanogène par oxydation de l'ion sélénocyanate en milieu organique a été mise à profit pour mettre au point une synthèse de divers composés organiques sélénocyanés qui sera décrite ultérieurement.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

([1]) G. Cauquis et G. Pierre, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 883.

([2]) L. Birchenbach et K. Kellermann, *Chem. Ber.*, 58, 1925, p. 786.

([3]) N. N. Mel'nikov et E. M. Cherkasova, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 16, 1946, p. 1025; *Chem. Abst.*, 41, 1947, 2697*d*.

([4]) A. Verneuil, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 46, (2), 1886, p. 193.

([5]) H. P. Kaufmann et F. Kögler, *Chem. Ber.*, 59, 1926, p. 178.

([6]) E. E. Aynsley, N. N. Greenwood et M. J. Sprague, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 704.

([7]) G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Tremillon, *Les réactions électrochimiques*, Masson et Cie, Paris, 1959.

([8]) A. I. Popov et D. H. Geske, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 1340.

([9]) La détection du cyanogène par sa courbe voltampérométrique n'avait pas semblé jusqu'alors être possible, aussi bien dans l'acétonitrile (L. Papouchado, R. N. Adams

et S. W. Feldberg, *J. Electroanal. Chem.*, 21, 1969, p. 408) que dans l'eau (D. T. Sawyer et R. J. Day, *J. Electroanal. Chem.*, 5, 1963, p. 195).

(10) G. Jacquemin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 43, 1885, p. 556.

(11) O. W. Webster, W. Mahler et R. E. Benson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 3678.

(12) H. Schmidt et H. Meinert, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 295, 1958, p. 173.

(*Laboratoire d'Électrochimie organique et analytique du Centre d'Études nucléaires de Grenoble,* CEDEX 85, 38-*Grenoble, Isère.*)

RADIOCHIMIE. — *Dégradation comparée de la xanthine sous l'effet de l'oxygène singulet excité et du radical libre hydroxyle.* Note (*) de Mlle **Yvonne Le Roux**, MM. **Jean-Claude Ginisty** et **Claude Nofre**, présentée par M. Léon Velluz.

L'allantoïne, l'urée et l'acide parabanique sont les principaux produits formés à partir de la xanthine en solution aqueuse par photoperoxydation (oxydation photosensibilisée) ou par hydroxyhydroperoxydation (rayonnements ionisants en présence d'oxygène, photolyse du peroxyde d'hydrogène, réactif de Fenton).

Les oxydations photosensibilisées par un colorant sont classiquement attribuées à l'oxygène moléculaire excité dans un état singulet ($^1O_2^*$) [(1), (2), (3)]. Une autre espèce chimique oxydante est le radical libre hydroxyle (HO.) qui peut être formé par radiolyse de l'eau (4), par photolyse du peroxyde d'hydrogène (5) ou par décomposition du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux [(6), (7)]. Par ailleurs, sur le plan biologique, on sait que ces espèces chimiques ont des effets mutagènes, conséquence probable de l'atteinte des acides nucléiques et notamment de leurs constituants puriques et pyrimidiques. C'est ce qui nous a amenés à étudier la dégradation par ces espèces de la xanthine, base que nous avons choisie comme modèle des bases puriques constitutives des acides nucléiques (guanine, adénine) et dont l'étude est actuellement en cours.

Les études de dégradation de la xanthine sont réalisées, soit sur de la xanthine ^{14}C-8 (17,6 mCi/mM), soit sur de la xanthine ^{14}C-2 (48 mCi/mM).

Les dégradations par l'oxygène singulet excité sont effectuées dans les conditions suivantes. Des solutions aqueuses (6 ml), préalablement aérées et amenées à pH neutre, de xanthine ($1,25.10^{-5}$ M) et de bleu de méthylène ($0,5.10^{-5}$ M) sont soumises, durant 5 à 20 mn, à l'action d'un rayonnement visible dans des tubes de verre (diamètre : 0,9 cm) non scellés et en équilibre avec l'air. Ceux-ci sont disposés au centre d'un récipient cylindrique où circule un courant d'eau froide (qui a pour effet et de refroidir et d'éliminer une partie du rayonnement infrarouge incident), et placés entre deux lampes « Philips » de 100 W (type Philux), à 5 cm d'entre elles.

Les dégradations par le radical hydroxyle sont effectuées sous irradiation γ, par photolyse du peroxyde d'hydrogène et par le réactif de Fenton. L'irradiation γ de la xanthine ($2,5.10^{-5}$ M) est réalisée en solution aqueuse (4,5 ml), à pH 5,4, en tubes de verre (longueur : 10 cm; diamètre : 1,5 cm) scellés sous atmosphère d'oxygène pur et disposés horizontalement sous une source de césium 137, à des doses comprises entre 0,05 et 0,43 Mrd (débit : 53 rd/mn). En ce qui concerne la photolyse du peroxyde d'hydrogène, des solutions aqueuses de xanthine ($1,25.10^{-5}$ M) et de peroxyde d'hydrogène (10^{-3} M) sont irradiées, durant 45 à 180 mn, par un rayon-

nement ultraviolet (254 nm), l'énergie reçue, déterminée par actinométrie chimique à l'oxalate d'uranyle [8], étant de $5,8.10^{-10}$ Einstein/cm³/s. Le réactif de Fenton utilisé est un réactif modifié par chélation du fer [9]; à 3 ml de xanthine ($2,5.10^{-5}$ M) en solution aqueuse sont ajoutés 6 ml d'une solution ($2,5.10^{-5}$ M) d'un chélate ferreux à l'EDTA (chélate 1 : 1), puis 3 ml de peroxyde d'hydrogène (4.10^{-3} M), et le mélange réactionnel est laissé en contact pendant 1 h à la température ambiante.

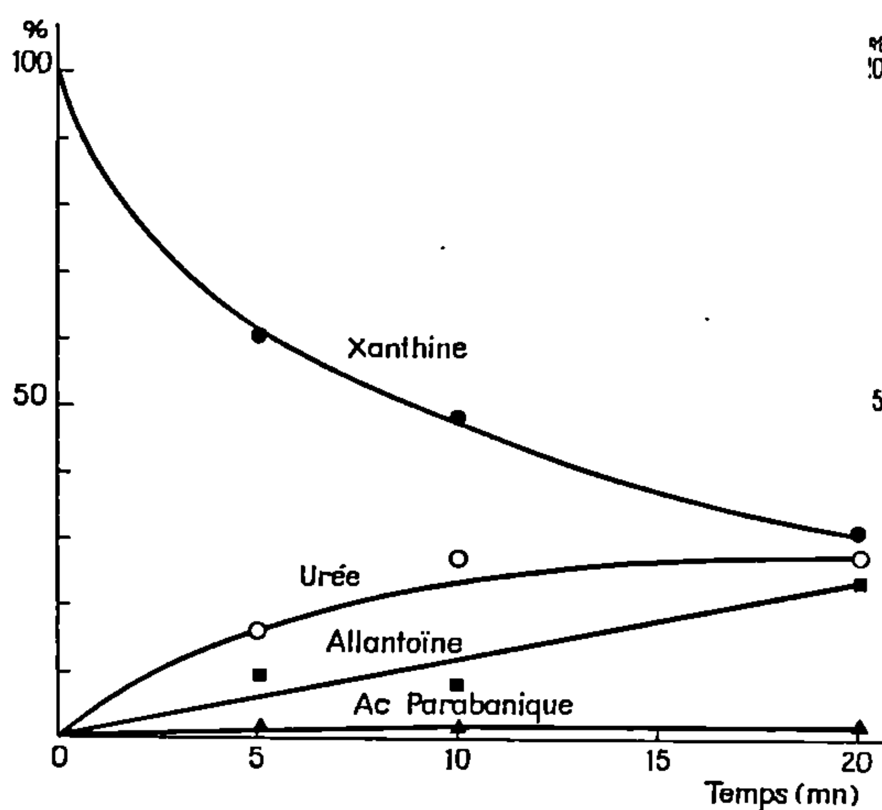


Fig. 1.

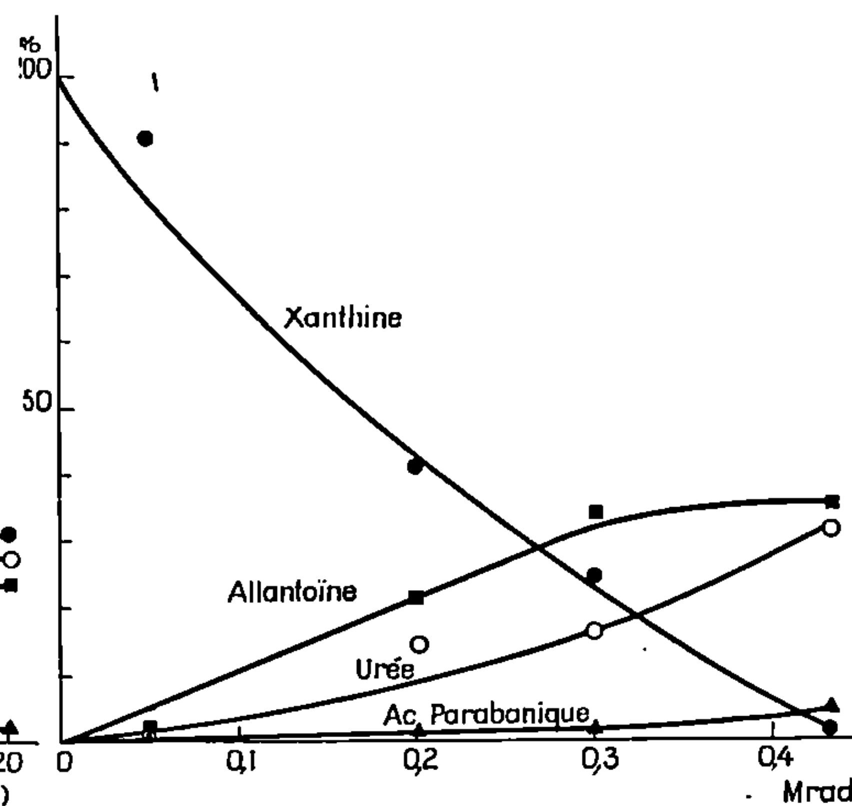


Fig. 2.

Fig. 1. — Action de l'oxygène moléculaire à l'état singulet excité sur la xanthine ¹⁴C-8.

Fig. 2. — Action du radical libre hydroxyle engendré par radiolyse de l'eau sur la xanthine ¹⁴C-8.

La radioactivité résiduelle est déterminée, par scintillation liquide, sur des prélèvements de 0,5 ml avant et après irradiation. Le reste de la solution, réparti en deux fractions, est lyophilisé dès la fin de l'irradiation. Des chromatographies sont ensuite effectuées sur papier « Whatman » n° 1, en technique bidimensionnelle descendante, dans les systèmes de solvants : (A) : isopropanol-acide chlorhydrique (d : 1,15)-eau (170 : 41 : 39 en vol.); (B) : butanol-eau (86 : 14); (C) : propanol-eau (10 : 3). Les différentes taches sont mises en évidence par autoradiographie. Les produits de référence sont d'origine commerciale, à l'exception du triuret, préparé au laboratoire [10]. Ils sont mis en évidence sur les chromatogrammes, soit directement grâce à leur absorption ultraviolette (254 nm), soit après pulvérisation d'une solution à 10 % de *p*-diméthylaminobenzaldéhyde dans l'éthanol-HCl (9 : 1) ou d'une solution à 0,25 % d'acétate de Hg(II) dans l'éthanol-CH_3COOH (99 : 1), puis d'une solution à 0,05 % de diphénylcarbazone dans l'éthanol. Le biuret et le triuret sont séparés sur plaques de cellulose (cellulose « Macherey Nagel » MN 300 F 254) dans de l'eau comme solvant et révélés par pulvérisations sucessives d'une solution de soude N et d'une solution

saturée de sulfate de cuivre. L'analyse quantitative est effectuée, après chromatographie monodimensionnelle descendante sur papier dans le système solvant A, au moyen d'un lecteur de radiochromatogrammes « Tracerlab », ou bien, quand cela est nécessaire pour obtenir une bonne séparation (acide oxalurique, acide parabanique, urée, biuret), par scintillation liquide après découpage des taches sur les chromatogrammes bidimensionnels.

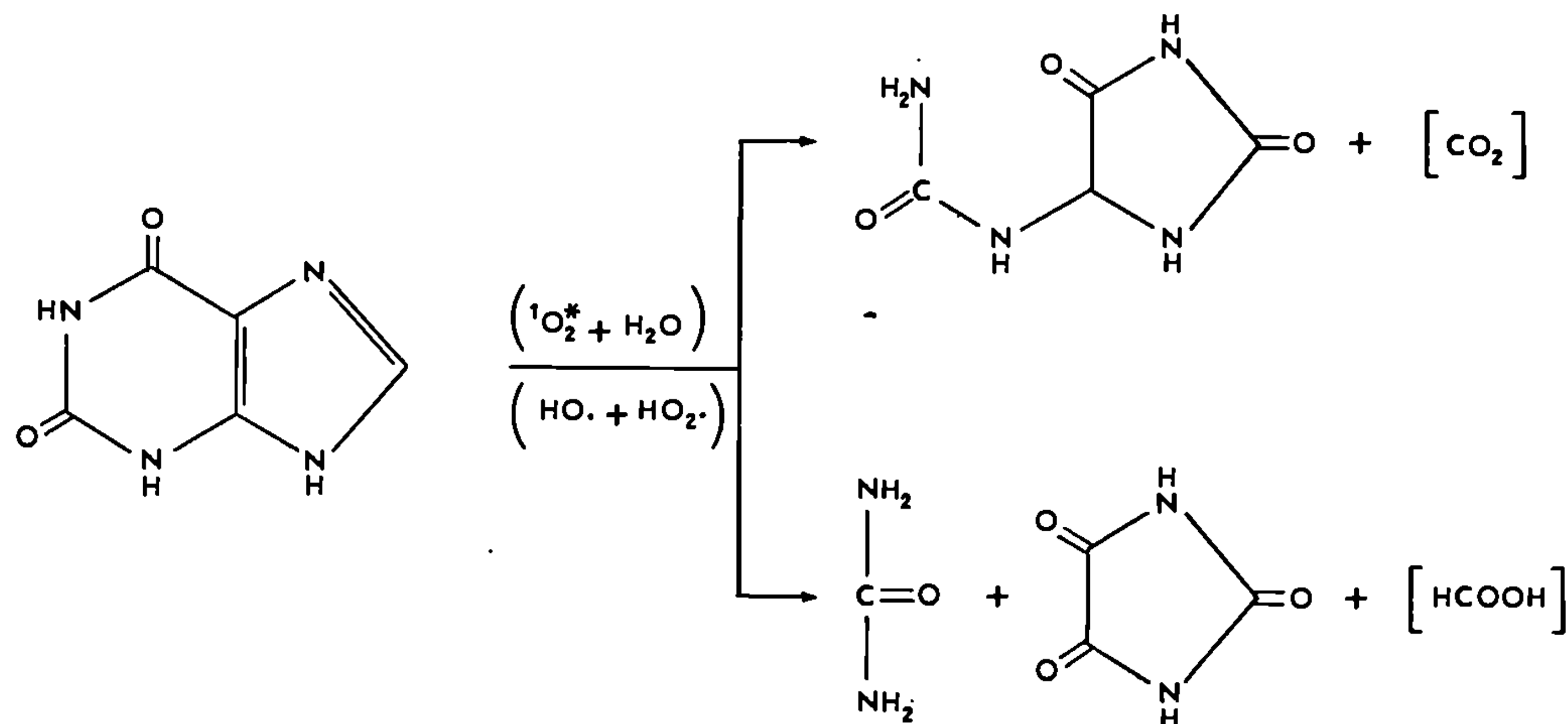


Fig. 3. — Dégradation de la xanthine par peroxydation photosensibilisée ou par hydroxyhydroperoxydation par les rayonnements ionisants en présence d'oxygène, par photolyse du peroxyde d'hydrogène et par le réactif de Fenton. Les produits entre crochets n'ont pas été recherchés; il est supposé qu'ils sont formés lors de la réaction.

Par action de l'oxygène à l'état singulet excité sur la xanthine, il se forme principalement, aussi bien à partir de la xanthine ^{14}C-8 que de la xanthine ^{14}C-2, de l'allantoïne et de l'urée, et, en moindres quantités, de l'acide parabanique, de l'acide oxalurique, du triuret et de l'acide urique. L'allantoïne et le triuret ont d'ailleurs été déjà retrouvés par Matsuura et Saito [([11]), ([12])] après irradiation photosensibilisée par le rose bengale de solutions aqueuses alcalines de xanthine. Les courbes de formation des principaux produits obtenus à partir de la xanthine ^{14}C-8 sont données dans la figure 1.

Le radical hydroxyle, quelle que soit la manière dont il est formé, conduit aux mêmes produits. La figure 2, traduisant les variations des principaux produits obtenus à partir de la xanthine ^{14}C-8 par irradiation γ, en fonction de la dose, indique cependant que, dans nos conditions expérimentales, la formation d'allantoïne est ici supérieure à celle de l'urée et de l'acide parabanique ; il en est de même lors de la photolyse du peroxyde d'hydrogène et de l'action du réactif de Fenton.

La dégradation de la xanthine en allantoïne, urée et acide parabanique, par l'oxygène singulet formé lors de l'irradiation par un rayonnement visible

en présence de bleu de méthylène, doit sans doute s'expliquer par la formation d'un endoperoxyde transitoire, analogue à celui que nous avions nous-mêmes proposé pour la guanine ([13]). Cet endoperoxyde hypothétique, après addition d'eau, suivie d'un réarrangement et d'une décarboxylation, conduirait à la formation de l'allantoïne ou, suivie d'un dégagement d'acide formique, à la formation d'acide parabanique et d'urée.

En ce qui concerne la dégradation par le radical hydroxyle, il apparaît que la présence d'oxygène moléculaire dissous est nécessaire à la formation de l'allantoïne et de l'acide parabanique, comme nous l'avons montré par action des rayonnements ionisants; en effet, en l'absence d'oxygène, il n'apparaît aucun de ces produits. La formation de ces dérivés doit donc s'effectuer par suite d'une hydroxy-hydroperoxydation de la molécule, laquelle est connue comme étant l'étape primaire principale de la dégradation des composés organiques par les rayonnements ionisants en présence d'oxygène ([14]). Puisqu'il est établi que, par photolyse du peroxyde d'hydrogène [([5]), ([15])] et par le réactif de Fenton ([7]), il se forme à la fois des radicaux hydroxyle et perhydroxyle, ces réactifs devraient conduire aux mêmes produits que par action des rayonnements γ, ce qui est effectivement le cas. De ce fait, il ne nous est pas possible, à partir de cette étude, de conclure sur la participation éventuelle et toutefois probable de l'oxygène singulet excité dans l'action des rayonnements ionisants en présence d'oxygène moléculaire dissous ([16]).

(*) Séance du 1er septembre 1969.

([1]) E. Mc Keown et W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1966, p. 1040.
([2]) T. Wilson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 2898.
([3]) C. S. Foote, *Science*, 162, 1968, p. 963.
([4]) *Voir*, par exemple : *Basic Mechanisms in the Radiation Chemistry of aqueous Media* (Proceedings of a Conference), *Radiation Research*, Suppl. 4, 1964.
([5]) H. C. Urey, L. H. Dawsey et F. C. Rice, *J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 1371.
([6]) H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.*, 75, 1899, p. 1.
([7]) F. Haber et J. Weiss., *Proc. Roy. Soc.*, 147 A, 1934, p. 332.
([8]) E. J. Bowen, *The Chemical Aspects of Light*, Oxford University Press, 1948, p. 283.
([9]) C. Nofre, A. Cier et A. Lefier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 530.
([10]) R. C. Haworth et F. G. Mann, *J. Chem. Soc.*, 1943, p. 603.
([11]) T. Matsuura et I. Saito, *Chem. Commun.*, 1967, p. 693.
([12]) T. Matsuura et I. Saito, *Tetrahedron*, 24, 1968, p. 6609.
([13]) Y. Le Roux, C. Nofre et G. Peres, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1323.
([14]) G. Scholes et J. Weiss, *Radiation Research*, Suppl. 1, 1959, p. 177.
([15]) M. C. R. Symons, dans *Peroxide Reaction Mechanisms* (J. O. Edwards ed.), Interscience, 1962, p. 137.
([16]) Le Commissariat à l'Énergie atomique a apporté sa participation financière à ce travail.

(Centre de Recherches du Service de Santé des Armées,
Division de Chimie et Pharmacologie,
108, *boulevard Pinel*, 69-*Lyon*,
3e, *Rhône*.)

MÉTALLURGIE. — *Influence de la vitesse de chauffe dans les essais de dilatométrie effectués sur un acier.* Note (*) de M. **Joseph Garcia**, présentée par M. Georges Chaudron.

La courbe théorique de dilatométrie établie par le calcul, prévoit un maximum dans l'intervalle $A_1 A_3$. Pour obtenir ce maximum sur la courbe expérimentale, la vitesse de chauffe doit être de l'ordre de 0,1°C/h.

Nous avons étudié l'influence de la vitesse de chauffe et de refroidissement dans les essais de dilatométrie effectués sur un acier XC 38 ayant la composition suivante :

$$C = 0,37 \pm 0,01, \quad Mn = 0,55 \pm 0,05, \quad Si = 0,40, \quad S = 0,03, \quad P = 0,03.$$

Nous avons établi par le calcul la courbe de dilatation de cet acier avant d'effectuer les essais de dilatométrie à des vitesses de plus en plus lentes, jusqu'à obtenir une courbe ayant l'allure de la courbe théorique.

Le calcul est basé sur un diagramme Fe-C simplifié (*fig.* 1) qui donne pour cet acier un intervalle de transformation $A_1 A_3$ de 106°C.

Après essais de dilatométrie à 150°C/h sur deux aciers titrant respectivement 0,37 et 0,82 % de carbone, à fin de vérification, nous avons adopté les valeurs suivantes :

	Ferrite et acier.	Ferrite T > 722°C.	Austénite.
Dilatation linéaire.......	$\alpha_{20}^{722} = 15,7.10^{-6}$	$\alpha_\alpha = 17,7.10^{-6}$	$\alpha_\gamma = 23,8.10^{-6}$
» cubique.......	$\beta_{20}^{722} = 47,1.10^{-6}$	$\beta_\alpha = 53,1.10^{-6}$	$\beta_\gamma = 71,4.10^{-6}$

Nous avons calculé en fonction de la température, le coefficient de contraction cubique qui résulterait de la transformation du fer α en fer γ en supposant cette transformation possible entre 722 et 910°C. On sait en effet que la dilatométrie ne permet pas d'évaluer la variation relative de volume dV/V correspondant à la transformation fer $\alpha \rightarrow$ fer γ [(1), (2)]. Cette contraction a été calculée à partir des paramètres cristallographiques des deux phases, obtenus par rayons X à la température de la transformation [(3), (4)] et par mesure directe de la variation de volume (5). Sa valeur moyenne est de 11.10^{-3}.

Pour les températures θ nous avons pris pour origine A_1 (722°C). La prise en compte des différents coefficients de dilatation et de contraction mène à la formule

$$V_{\gamma 0 \theta} = 0,9856425\, V_{\alpha 0}(1 + 71,4.10^{-6}\theta),$$

$V_{\gamma 0 \theta}$, volume d'austénite à 0 % de carbone à la température θ;
$V_{\alpha 0}$, volume d'une même masse de ferrite à $\theta = 0$.

L'application de la formule de Gumlich, $d = 7{,}876 - 0{,}030\,x$, valable à 20°C pour un acier contenant x % de carbone, donne les masses volumiques suivantes :

— d'une part pour $\theta = 0$: acier à 0,37 % de carbone, $d_{ac.0} = 7{,}61365$; ferrite, $d_{\alpha 0} = 7{,}6244$; perlite, $d_{p.0} = 7{,}5997$; austénite à 0 % de carbone : $d_{\gamma 0} = 7{,}73546$;

— d'autre part à θ : ferrite, $d_{\alpha\theta} = 7{,}6244/(1 + 53{,}1.10^{-6}\,\theta)$; austénite à 0 % de carbone, $d_{\gamma 0\theta} = 7{,}73546/(1 + 71{,}4.10^{-6}\,\theta)$.

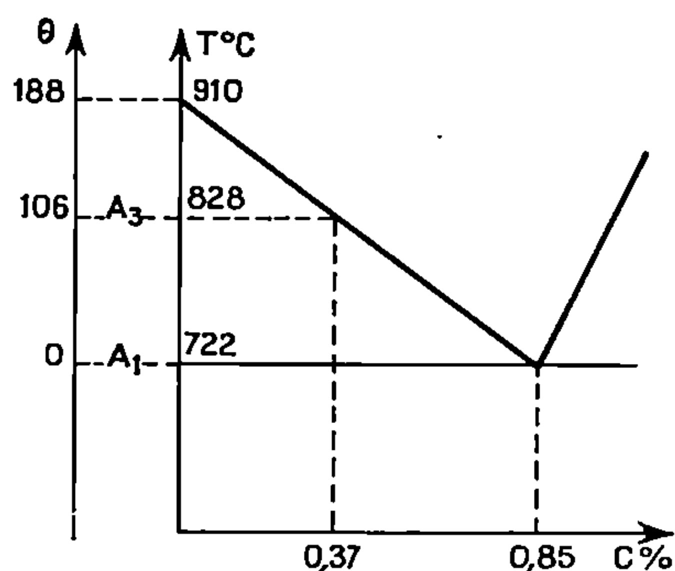


Fig. 1.

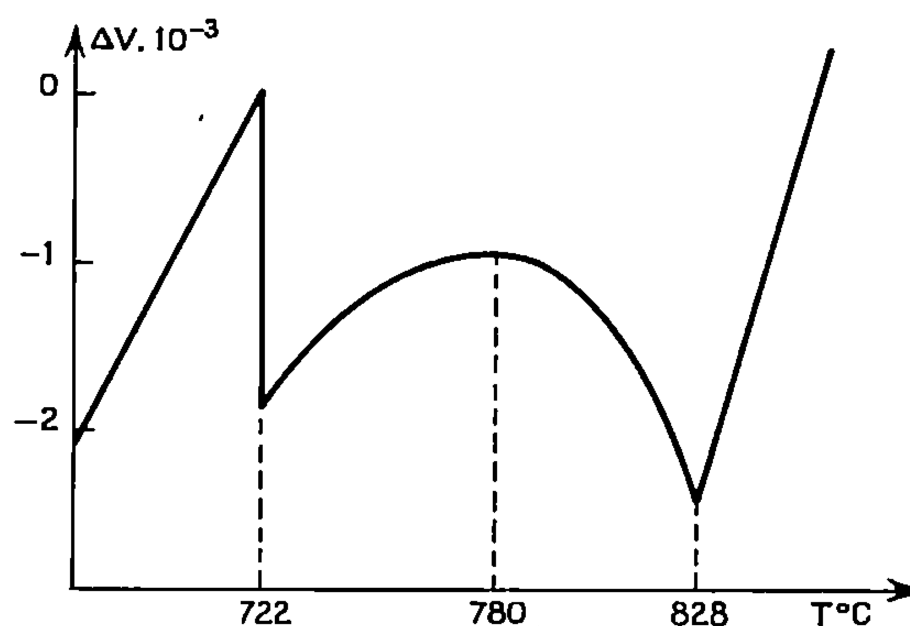


Fig. 2.

Esser et Muller ([3]) ont étudié l'influence de la teneur en carbone sur la dimension de la maille d'austénite. A partir de leurs résultats nous avons trouvé les valeurs suivantes :

Température (°C).........	900	1000	1100
$\frac{\Delta a}{a}$.........................	$8{,}65.10^{-3}x$	$7.10^{-3}x$	$10{,}63.10^{-3}x$

Nous prendrons la moyenne de ces valeurs soit $\Delta a/a = 8{,}7.10^{-3}\,x$. La variation de volume est alors $\Delta V/V = 26{,}1.10^{-3}\,x$. La masse volumique de l'austénite contenant x % de carbone devient à la température θ :

$$d_{\gamma x\theta} = \frac{773{,}546}{(100 - x)\,(1 + 26{,}1.10^{-3}x)}.$$

D'après la figure 1 dans le domaine $\alpha + \gamma$, nous avons

$$x = \frac{159{,}8 - 0{,}85\,\theta}{188},$$

d'où

$$d_{\gamma x\theta} = \frac{27\,340\,210}{3\,582\,100 + 5{,}57434\,\theta - 0{,}03672\,\theta^2 - 1{,}3464.10^{-6}\,\theta^3}.$$

Considérons une masse de 7,61365 g de l'acier à 0,37 % de carbone. A 722°C, avant transformation, elle occupe un volume de $V_0 = 1\ \text{cm}^3$.

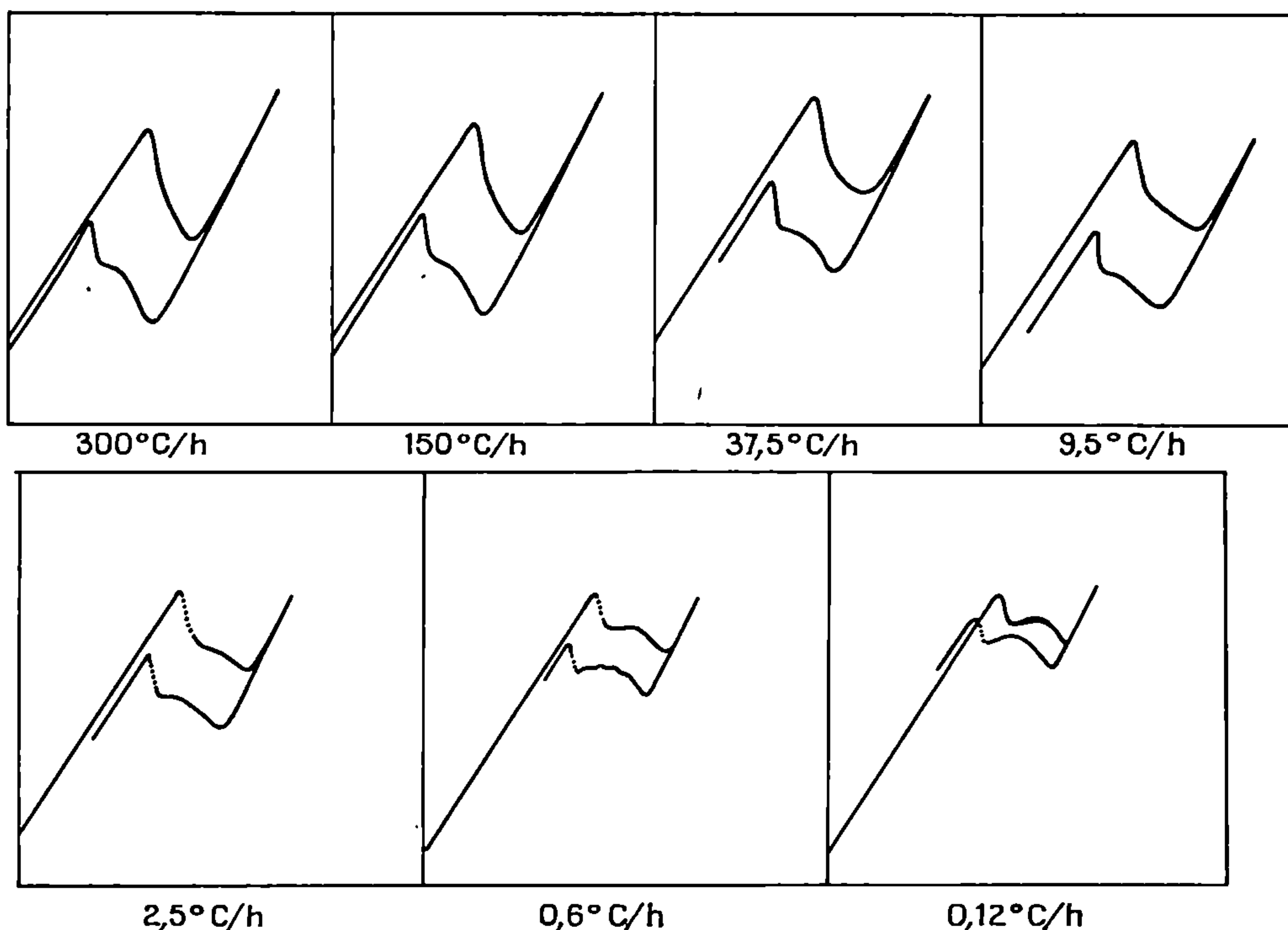


Fig. 3. — Courbes dilatométriques expérimentales obtenues à différentes vitesses.

A une température θ de l'intervalle $A_1 A_3$ il y a $(106-\theta)/(188-\theta)\times 7{,}61365$ g de ferrite et $82/(188-\theta)\times 7{,}61365$ g d'austénite. Le volume devient donc

$$V_0=\frac{187{,}6485-0{,}9928430\,\theta-53{,}8635.10^{-6}\,\theta^2-30{,}745.10^{-12}\,\theta^3}{188-\theta}\ \text{cm}^3.$$

Pour l'acier considéré la plus grande valeur de θ étant 106, le terme en θ^3 peut être négligé; l'étude de cette fonction montre alors qu'elle passe par un maximum pour $\theta = 58$.

θ	0	58	106
T (°C)	722	780	828
V_0 (cm³)	0,99813	0,99909	0,997585

Nous obtenons ainsi la courbe théorique de dilatométrie (*fig.* 2). La figure 3 représente les courbes de dilatométrie enregistrées à différentes vitesses. Au chauffage les courbes correspondant aux vitesses de 300, 150, 37,5 et 9,5°C/h sont très différentes de la courbe théorique. Il a fallu descendre jusqu'à une vitesse de 0,12°C/h pour obtenir une courbe présentant le maximum prévu par le calcul. Même à cette vitesse, la transformation eutectoïde exige un intervalle de température pour s'effectuer entièrement.

Au refroidissement les courbes obtenues se rapprochent de la courbe théorique dès la vitesse de 300°C/h et le maximum apparaît pour la vitesse de 0,6°C/h.

En conclusion, pour que le maximum prévu par le calcul se manifeste sur les courbes dilatométriques expérimentales de l'acier étudié, des vitesses de chauffe très petites doivent être utilisées, de l'ordre de 0,1°C/h. Alors, pendant la transformation, dans l'intervalle $A_1 A_3$ se produit globalement une dilatation suivie d'une contraction. Dans ces conditions un simple examen de la courbe dilatométrique pourrait faire conclure à deux phénomènes distincts.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) C. WELLS, R. A. ACKLEY et R. F. MEHL, *Trans. A. S. M.*, 24, 1936, p. 46-74.
(2) P. LEHR et J. P. LANGERON, *Rev. Métallurgie*, 55, 1958, p. 829-839.
(3) H. ESSER et G. MULLER, *Archiv für Eisenhüttenwesen*, 7, 1933, p. 265-268.
(4) Z. S. BASINSKY, W. HUME, ROTHERY et A. L. SUTTON, *Proc. Roy. Soc.*, 229, 1955, p. 459-467.
(5) A. H. SMITH et F. C. THOMPSON, *J. Iron and steel Inst.*, 171, 1952, p. 38-40.

(*Laboratoire de Travaux pratiques de Métallurgie,*
Faculté des Sciences,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude théorique de la polymérisation cationique des benzo-indènes et bi-indényles.* Note (*) de M. **Ernest Maréchal**, présentée par M. Georges Champetier.

Les charges totales, densités frontières, superdélocalisabilités et énergies de localisation ont été calculées pour les benzoindènes et cinq bi-indényles. Les énergies de stabilisation mises en jeu lors de l'attaque par le cation styrolénique ont été également déterminées.

Nous avons dans deux articles précédents [(1), (2)] exposé les méthodes qui nous ont permis de faire l'étude théorique de la polymérisation cationique des méthyl-indènes. Par ailleurs, nous avons étudié expérimentalement la polymérisation cationique des benzo-4.5 et benzo-6.7 indènes (3) et celle des bi-indényles-1.1' [(4), (5)]; 3.3' (6) et 6.6' (7). Cependant, nous n'avons pu étudier la polymérisation du benzo-5.6 indène, faute de posséder le monomère. De plus, l'extrême difficulté de synthèse des bi-indényles à noyaux indènes liés par le cycle phényle et le fait que ces monomères donnent des polymères totalement insolubles, nous a empêché de déterminer leur réactivité.

Dans ce qui suit, nous donnons pour les trois benzo-indènes et pour six bi-indényles les valeurs des charges totales, densités frontières et superdélocalisabilités aux sommets 2 et 3, ainsi que les énergies de localisation et les énergies de stabilisation mises en jeu lors de l'attaque par le cation styrolénique.

Nous avons traité l'indène comme indiqué dans le travail (1) sur les méthyl-indènes.

Le groupe CH_2 est traité comme une double liaison $C{=}H_2$ pouvant se conjuguer avec les doubles liaisons $C{=}C$ de la molécule. Le taux de délocalisation est déterminé par la relation $\beta' = \eta\beta$ dans laquelle β' est l'intégrale d'échange carbone-hydrogène et où β a sa signification habituelle. Nous avons fixé la valeur de η à 3. Par ailleurs, nous avons pris pour les deux liaisons partant du carbone en 1 (liaisons 1-2 et 1-8), $\eta = 0{,}7$.

Nous avons adopté pour le cycle indénique et les benzo-indènes les numérotations du schéma de la page suivante.

Les valeurs des charges totales q des densités frontières f et des superdélocalisabilités S sont données par le tableau I dans lequel les benzo-indènes sont désignés par Bz et les bi-indényles par Bi. Les chiffres qui suivent indiquent les sommets par lesquels les cycles sont liés.

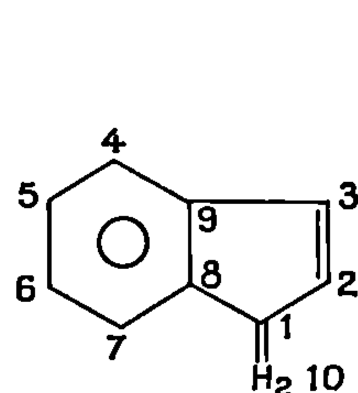
L'examen du tableau I montre que pour les benzo-indènes l'attaque du monomère par le carbocation se fait toujours en position 2 ce qui est

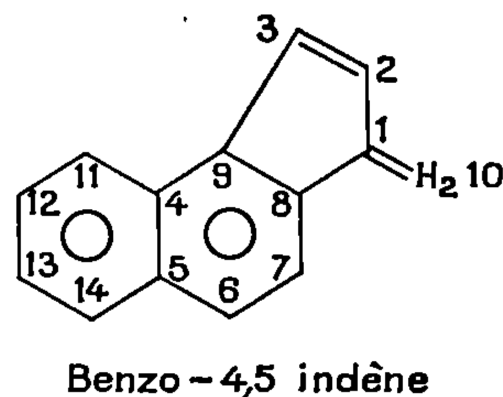
favorable, puisque le cation qui se fait lors de cette attaque est conjugué avec le cycle phényle. Il en est de même pour les bi-indényles-4.4′; -5.5′; -6.6′ et -7.7′. Le cas le plus défavorable semble celui du bi-indényle-4.4′. Le cas des bi-indényles-2.2′ et -3.3′ est particulier : l'examen des valeurs

TABLEAU I.

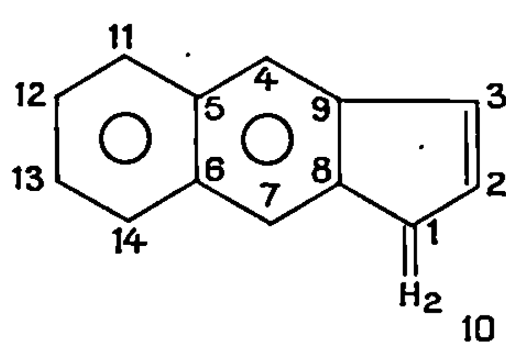
	q.		*f*.		S.	
Monomère. Sommet......	2.	3.	2.	3.	2.	3.
Bz-4.5	1,008	1,005	0,440	0,112	1,359	0,918
Bz-5.6	1,008	1,005	0,339	0,112	1,280	0,930
Bz-6.7	1,007	1,006	0,351	0,104	1,281	0,929
Bi-2.2′	1,499	0,660	0,109	0,002	1,063	0,367
Bi-3.3′	0,632	1,328	0,307	0,195	0,550	0,851
Bi-4.4′	0,937	1,020	0,609	0,361	1,062	0,923
Bi-5.5′	1,010	1,003	0,708	0,336	1,250	0,931
Bi-6.6′	0,948	1,014	0,752	0,450	1,056	0,926
Bi-7.7′	1,009	1,003	0,720	0,336	1,251	0,931

de *q*, *f* et S semble montrer que l'attaque va se faire en 2 pour le bi-indényle-2.2′ et en 3 pour le bi-indényle-3.3′; cependant, ceci s'oppose à l'encombrement stérique apporté à ces sommets par le cycle substituant.

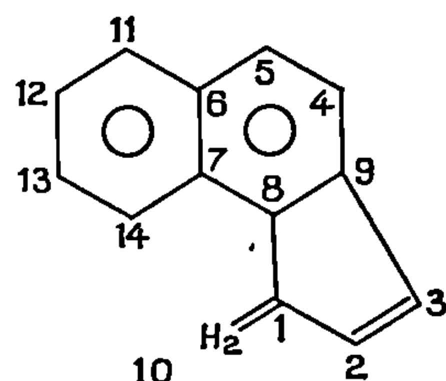




Benzo-4,5 indène



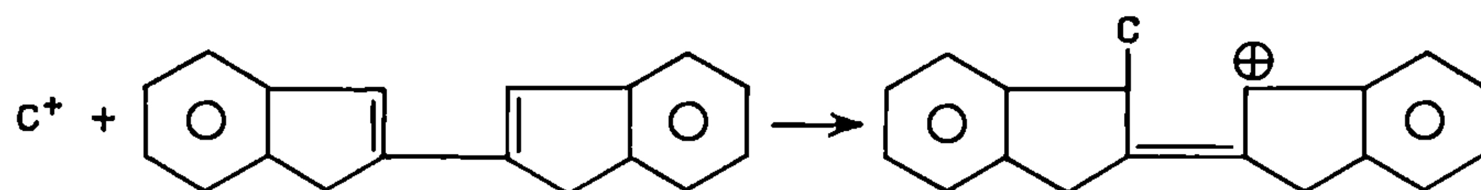
Benzo-5,6 indène



Benzo-6,7 indène

L'examen des modèles moléculaires montre que l'attaque ne peut se faire qu'en position 3 pour le bi-indényle-2.2′ et en 2 pour le bi-indényle-3.3′. On aurait donc une polymérisation concertée entre les deux doubles liaisons.

Par exemple :



C'est ce qu'a confirmé en partie l'étude de la fluorescence du poly bi-indényle-3.3' [6].

Nous avons par ailleurs, déterminé l'énergie de localisation de la double liaison indénique en position 2 et la valeur de l'énergie de stabilisation L mise en jeu lors de l'attaque du monomère en position 2 par le cation styrolénique [2].

Les résultats sont donnés par le tableau II.

TABLEAU II.

Monomères.	L.	ΔE.
Bz-4.5	1,758	0,772
Bz-5.6	1,806	0,728
Bz-6.7	1,802	0,710
Bi-4.4'	1,676	0,909
Bi-5.5'	1,826	0,710
Bi-6.6'	1,686	0,902
Bi-7.7'	1,824	0,710

Les valeurs trouvées précédemment pour l'indène et les méthyl-indènes [[1], [2]] montrent que les bi-indényles-5.5' et -7.7' se comportent respectivement comme les méthyl-5 et méthyl-7 indènes et que les bi-indényles-4.4' et -6.6' ont une réactivité nettement supérieure.

Pour les benzo-indènes il faut noter la réactivité du benzo-4.5 indène qui est beaucoup plus élevée que celle des deux autres. Ceci confirme l'étude expérimentale faite précédemment [3] au cours de laquelle nous avions noté une différence considérable de réactivité entre les benzo-4.5 et 6.7 indènes. Par contre, il apparaît que les benzo-5.6 et -6.7 indènes ont une réactivité très voisine.

Le cas des bi-indényles-2.2' et -3.3' a été étudié à part, puisque pour des raisons stériques et de conjugaison des deux doubles liaisons, le mécanisme de polymérisation est différent de celui des autres bi-indényles.

En désignant par L_2 et L_3 les énergies de localisation aux sommets 2 et 3, on trouve

$$L_2(\text{Bi-2.2'}) = 3,096, \qquad L_3(\text{Bi-2.2'}) = 1,702;$$
$$L_2(\text{Bi-3.3'}) = 1,316, \qquad L_3(\text{Bi-3.3'}) = 3,598.$$

On a de même :

$$(\Delta E)_2(\text{Bi-2.2'}) = 0,550, \qquad (\Delta E)_3(\text{Bi-2.2'}) = 1,546;$$
$$(\Delta E)_2(\text{Bi-3.3'}) = 1,438, \qquad (\Delta E)_3(\text{Bi-3.3'}) = 0,447.$$

L'examen de ces résultats montre une aptitude à la polymérisation cationique très voisine pour les deux monomères, la réactivité semblant légèrement plus élevée pour le bi-indényle-3.3'.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) E. MARÉCHAL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1459.
(2) E. MARÉCHAL, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1121.
(3) E. MARÉCHAL et G. CHAINTRON, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 987.
(4) E. MARÉCHAL et P. SIGWALT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1071.
(5) E. MARÉCHAL, C. BIT et P. SIGWALT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3487.
(6) E. MARÉCHAL et P. SIGWALT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1075.
(7) E. MARÉCHAL et P. CAILLAUD, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 447.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Institut National Supérieur de Chimie industrielle,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un exemple de réduction formelle : fluoration du trioxy-difluorure d'osmium.* Note (*) de MM. NGUYEN-NGHI et NEIL BARTLETT, présentée par M. Francis Perrin.

Des essais de préparation du composé hypothétique dioxy-tétrafluorure d'osmium, OsO_2F_4, par fluoration du trioxy-difluorure d'osmium, OsO_3F_2, ont échoué. Cependant, quand elle se produit, la fluoration conduit à la réduction formelle de l'osmium, avec formation de $OsOF_5$ et OsF_6, l'oxygène étant éliminé sous forme de OF_2. Les trois modifications cristallines de OsO_3F_2 sont décrites.

Le fluor se combine avec tous les éléments, exceptés les gaz rares les plus légers He, Ne, Ar. La réaction est souvent exothermique, et le produit obtenu est habituellement un fluorure de l'élément à son plus haut degré d'oxydation (formel). Cependant, quelquefois, ce dernier est atteint, non pas avec le fluor, mais avec l'oxygène. C'est le cas de l'osmium métallique, où la combustion dans l'oxygène conduit au tétroxyde, tandis que celle dans le fluor ne fournit que l'hexafluorure ([1]), et sous haute pression, l'heptafluorure, selon Glemser et coll. ([2]). (Cet heptafluorure se dissocie, sous des pressions normales, dès que la température est supérieure à — 80°C.) Il est possible que l'instabilité des fluorures d'osmium supérieurs à l'hexafluoru resoit simplement due à l'encombrement des coordinats fluor. Cependant, plus le nombre de ces coordinats autour de l'atome d'osmium est grand, plus la charge enlevée à cet atome est grande, plus son pouvoir d'attraction et de polarisation de coordinat est grand. Ainsi, le nombre de coordinats fluor augmentant, la molécule tend à se contracter de plus en plus. La comparaison du pouvoir oxydant du fluor et de l'oxygène vis-à-vis de l'osmium était déjà entreprise par Bartlett et Jha ([3]) au cours de l'étude de l'action des mélanges fluor-oxygène sur l'osmium métallique. Ils ont alors découvert un nouveau composé d'osmium heptavalent, le monoxy-pentafluorure $OsOF_5$. Malgré des recherches très approfondies, ils n'étaient pas parvenu à détecter la présence du dioxy-tétrafluorure OsO_2F_4; ils ont conclu ([3]) que ce dernier serait instable et qu'en présence du fluor, l'élimination de l'oxygène provoquerait une réduction formelle d'osmium.

Nous avons entrepris la fluoration du trioxy-difluorure d'osmium dans le but d'essayer de synthétiser OsO_2F_4, et de tester cette hypothèse de Bartlett et Jha.

PRÉPARATION ET FLUORATION DU TRIOXY-DIFLUORURE D'OSMIUM. — Le fluor et les fluorures réactifs sont manipulés selon les techniques décrites par ailleurs [([3]), ([4]), ([5])]. Le fluor et le trifluorure de brome proviennent de The Matheson C°, East Rutherford, N. J., États-Unis, l'osmium métallique en poudre, de Johnson Matthey and Mallory Ltd, Toronto, Canada.

Le trioxy-difluorure d'osmium, préparé par réaction du trifluorure de brome sur le tétroxyde d'osmium, selon la méthode décrite par M. A. Hepworth et P. L. Robinson ([6]), se présente sous forme de solide orange, après élimination de l'excès de BrF_3 par distillation à température ambiante.

Le trioxy-difluorure d'osmium est chauffé en présence du fluor sous différentes pressions, et à différentes températures, indiquées dans le tableau I.

TABLEAU I.

Quantité de OsO_3F_2 (mmoles).	Quantité de F_2 (mmoles).	Pression F_2 (atm).	Température (°C).	Temps (h).	Produits formés.
7,3	5,5	0,46	180-190	5	traces de $OsOF_5$, OsF_6, F_2O + (γ) OsO_3F_2
0,7	3	0,25	190	4	
7,3	33	16	105	44	(α) OsO_3F_2 + traces de $OsOF_5$ et de OsF_6
7,3	35	17,3	100-130	27	
7,3	36	17,6	181	50	(γ) OsO_3F_2 + grand rendement de $OsOF_5$, OsF_6 et F_2O
7,3	33	16,3	182	29	
7,3	11	5,3	24	24	Pas de réaction

Conditions opératoires pour les expériences entreprises dans la cellule infrarouge :

— pression initiale du fluor : 2 atm;

— température variable : de 0 à 130°C, pas de réaction; à 134°C, F_2O détecté; entre 140 et 160°C, formation en quantité appréciable de $OsOF_5$, OsF_6 et F_2O.

Il est probable que le faible rendement de $OsOF_5$, OsF_6 et F_2O observé au cours de la fluoration sous faible pression provienne de la sublimation de OsO_3F_2 des régions chaudes aux régions froides du réacteur. Les hautes pressions de fluor limitent cette sublimation, mais ne peuvent pas convertir OsO_3F_2 en fluorures volatils, en quantité appréciable, aux températures inférieures à 160°C. Les expériences au cours desquelles OsO_3F_2 est chauffé en présence du fluor, dans une cellule infrarouge [cellule déjà décrite par ailleurs ([7])], et les phases gazeuses identifiées continuellement par leur spectre infrarouge, montrent que la fluoration ne se produit de façon significative qu'à partir de 130°C, et que les seuls composés gazeux détectés jusqu'à 164°C sont F_2O, $OsOF_5$ et OsF_6.

MODIFICATIONS CRISTALLINES DU TRIOXY-DIFLUORURE D'OSMIUM. — N. K. Jha ([8]) a montré que OsO_3F_2 se présente sous trois formes cristallines, mais aucune de ces formes n'a été proprement caractérisée au point de vue structural. Les études de fluoration décrites ici nous ont permis de les mieux caractériser, deux d'entre elles (α et γ OsO_3F_2) étant obtenues sous forme de monocristaux. Dans le tableau II, sont indiquées

TABLEAU II.

Modifications cristallines du trioxy-difluorure d'osmium.

$OsO_4 + BrF_3$

↓

(α) OsO_3F_2	(β) OsO_3F_2	(γ) OsO_3F_2
P. monoclinique	P. orthorhombique	P. orthorhombique
a = 12,01 Å	a = 11,63 Å	a = 5,55 Å
b = 4,98	b = 10,37	b = 16,29
c = 5,33	c = 5,51	c = 7,60
β = 98°,5	apparentée à RuF_5 (9)	apparentée à $MoOF_4$ (10)

(β) → (α) : ≤ 90°C ; (β) → (γ) : > 130°C ; (γ) → (α) : ~ 90°C ; (α) → (γ) : > 130°C

les dimensions des mailles et les températures d'interconvention des différentes modifications.

Les spectres Raman et infrarouges montrent que les atomes d'osmium sont coordonnés de façon similaire dans ces trois formes cristallines. Probablement, l'osmium y est hexacoordonné, puisque γOsO_3F_2 présente une parenté de structure avec $MoOF_4$ et βOsO_3F_2 avec RuF_5. En outre, le spectre Raman suggère fortement que le pont dans ces matériaux polymériques est réalisé par les coordinats fluor. Ces résultats seront publiés en détail par ailleurs.

CONCLUSION. — Dans la réaction de OsO_3F_2 avec le fluor gazeux (sous faibles et fortes pressions) à partir de 130°C, l'osmium VIII est formellement réduit aux états VII ($OsOF_5$) et VI (OsF_6) et l'oxygène éliminé sous forme de F_2O. Aucun nouveau oxyfluorure d'osmium n'a été détecté, ni aucun hypofluorure d'osmium isolé. N. Bartlett et N. K. Jha (3) ont proposé d'admettre que dans les fluorures et oxyfluorures d'osmium le coordinat oxygène ait un pouvoir accepteur d'électron approximativement égal à 1,5 fois celui du fluor. Alors l'état d'oxydation de l'atome osmium dans OsO_4 serait égal à celui de OsF_6. Sur cette base de raisonnement, l'osmium dans $OsOF_5$ et OsO_3F_2 serait équivalent à celui de $OsF_{6,5}$, et OsO_2F_4 correspondrait à l'heptafluorure, composé connu mais instable. Comme le pouvoir polarisant de l'osmium dans OsF_7 est suffisamment élevé pour oxyder le coordinat fluor ($OsF_7 \rightarrow OsF_6 + 1/2\,F_2$) aux températures supérieures à — 80°C, il est à prévoir que dans OsO_2F_4, malgré un plus petit encombrement, l'atome d'osmium oxyderait facilement son coordinat oxygène, selon $OsO_2F_4 \rightarrow OsOF_4 + 1/2\,O_2$. OsO_2F_4 serait formel-

lement réduit par le fluor au moins jusqu'à $OsOF_5$. Les résultats de cette présente étude confirment la validité de cette suggestion.

(*) Séance du 8 septembre 1969.

(1) B. WEINSTOCK et J. G. MALM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 4466.
(2) O. GLEMSER, H. W. ROESKY, K. H. HELLBERG et H. U. WERTHER, *Chem. Ber.*, 99, 1966, p. 2652.
(3) N. BARTLETT et N. K. JHA, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 536.
(4) B. WEINSTOCK, *Rec. Chem. Progr.*, 23, 1962, p. 23.
(5) N. BARTLETT dans *Preparative Inorganic Reactions*, éd. W. L. JOLLY, Interscience, New York, 2, 1965, p. 301.
(6) M. A. HEPWORTH et P. L. ROBINSON, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 4, 1957, p. 24.
(7) J. J. ABASSIN, P. BARBERI, Y. GUILLOUET, O. HARTMANSHENN, J. LAMBARD, J. MACHEFER et J. MICHEL, Rapport du Commissariat à l'Énergie atomique nº C.E.A-R-2932, 1966.
(8) N. K. JHA, *Thèse de Ph. D.*, University of British Columbia, 1965.
(9) J. H. HOLLOWAY, R. D. PEACOCK et R. W. H. SMALL, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 644.
(10) A. J. EDWARDS et B. R. STEVENTON, *J. Chem. Soc.*, (A), 1968, p. 2503.

Frick Chemical Laboratory,
Université de Princeton. Princeton, N.J. 08540, *U.S.A.*
(N.-N. : *Service d'Études des Barrières et de l'Hexafluorure d'Uranium,*
Département de Physicochimie,
Centre d'Études Nucléaires de Saclay,
B.P. nº 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne;*
N. B. : *Université de Californie,*
Département de Chimie, Berkeley, California 94720, *U.S.A.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système* ThO_2-UF_4. Note (*) de MM. **Gilles Fonteneau** et **Jacques Lucas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le système ThO_2-UF_4 a été étudié à 1100°C. La thorine dissout 22 % de UF_4 pour donner une solution solide cubique désordonnée $Th_{1-x}U_xO_{2(1-x)}F_{4x}$. De 22 à 38 % le système est diphasique et correspond à $MOF_2 + Th_{1-x}U_xO_2$. De 38 à 45 % on met en évidence l'existence de trois phases : $MOF_2 + Th_{1-x}U_xO_2 + MF_4$. Au-delà il redevient diphasique et comprend $MF_4 + Th_{1-x}U_xO_2$.

Les seuls travaux relatifs au système thorine-fluorures métalliques sont à notre connaissance ceux de d'Eye [1], Rannou et Lucas [2], Besse et Capestan [3]. Nous nous sommes intéressés au système ThO_2-UF_4 en raison de l'importance en technologie nucléaire de la thorine et du tétrafluorure d'uranium. La thorine de départ provient de la calcination à 700°C, soit du nitrate, soit de l'oxalate de thorium. Le tétrafluorure d'uranium anhydre est un produit commercial. Les mélanges sont réalisés en boîte sèche sous argon puis chauffés en tubes scellés de nickel à 1100°C pendant 18 h. Les produits sont récupérés après trempe à l'eau.

Le fluor est dosé par pyrohydrolyse à 1000°C; le mélange d'oxydes résiduels est dissous dans un mélange d'acide sulfurique et nitrique concentré. Le thorium est alors dosé sous forme de ThO_2 après précipitation de l'oxalate de thorium par l'acide oxalique. L'uranium est dosé sous forme de U_3O_8 après précipitation par l'ammoniaque sur le filtrat, puis calcination de l'uranate d'ammonium.

Tous les échantillons sont étudiés par diffraction des rayons X, soit sur une chambre « Philips » de 360 mm, soit au compteur proportionnel. Le paramètre de la phase fluorine est déterminé par la méthode de Bradley et Jay.

Résultats. — Le système a été étudié de 0 à 100 % mole de UF_4. Dans certaines régions cinq ou six tubes ont été réalisés pour des mélanges variant de 1 % en composition. L'évolution du système est suivie en analysant avec précision les diagrammes de rayons X des phases obtenues.

1° De 0 à 22 % le système est monophasique et correspond à un domaine non stœchiométrique $Th_{1-x}U_xO_{2(1-x)}F_{4x}$ avec $0 < x < 0{,}22$. Cette phase est cubique faces centrées type fluorine et correspond à une solution solide désordonnée de UF_4 dans ThO_2. La figure 1 représente la variation du paramètre de la maille en fonction du pourcentage de UF_4. Les mesures de densité effectuées par pycnométrie montre que le mécanisme de dissolution correspond à une substitution thorium-uranium sur les sites cationiques, substitution fluor-oxygène sur les sites anioniques normaux et insertion d'anions dans les sites inoccupés du réseau fluorine. La figure 2 représente les variations de densité théorique dans l'hypothèse :

a. de l'insertion d'anions dans le réseau fluorine;

b. de vacances cationiques dans un réseau anionique normalement occupé.

Les points expérimentaux montrent que seul l'accord est satisfaisant avec la première hypothèse.

Cette solution solide est de couleur vert pâle. Aucune surstructure pouvant provenir d'une transition désordre → ordre, soit entre les U^{4+} et Th^{4+}, soit entre les O^{-} et F^{-} n'est observée.

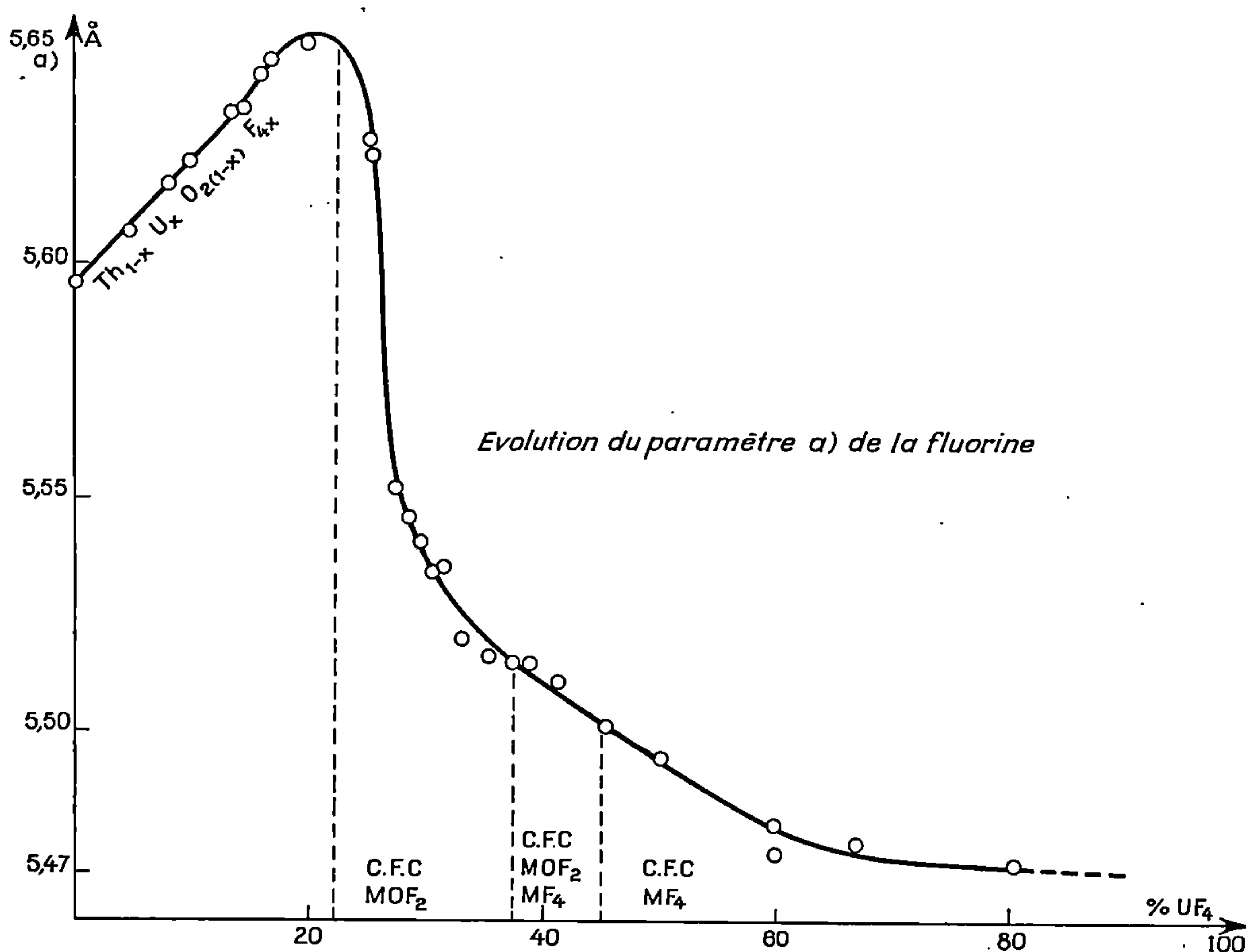


Fig. 1.

2° Au-delà de 22 % UF_4 on constate un noircissement du produit, et une brusque diminution du paramètre *a* cubique qui s'effectue sur quelques pour-cent et apparition d'une phase type MOF_2 isotype de $ThOF_2$ (*fig.* 1). Le système est diphasique jusqu'à 38 %. Pour la composition particulière de 33 % UF_4, correspondant à $2\,ThO_2 + UF_4$, nous pensions que la réaction s'écrivait simplement $2\,ThO_2 + UF_4 \rightarrow UO_2 + ThOF_2$. En fait, le paramètre $a = 5{,}52$ Å de la maille cubique ne correspond pas au paramètre $a = 5{,}470$ Å de UO_2, pas plus que l'indexation des raies de MOF_2 ne correspond exactement à $ThOF_2$. Par contre, si l'on admet entre l'oxyde de l'oxyfluorure un échange de cations uranium-thorium tel que les deux phases en présence soient $Th_{0,4}U_{0,6}O_2$ phase cubique et $2\,Th_{0,8}U_{0,2}OF_2$ on rend bien compte des caractéristiques de la maille observée.

La phase cubique est donc un des termes de la solution solide $Th_{1-x}U_xO_2$. Ce système a été bien étudié par de nombreux auteurs [(4), (5), (6)] qui ont montré que la variation du paramètre a est pratiquement linéaire de UO_2 ($a = 5{,}470$ Å) à ThO_2 ($a = 5{,}596$ Å).

Il restait donc à prouver l'existence d'un oxyfluorure $Th_{0,8}U_{0,2}OF_2$ correspondant à un des termes de la solution solide de l'hypothétique oxyfluorure UOF_2 dans $ThOF_2$. L'étude de ce système est en cours et

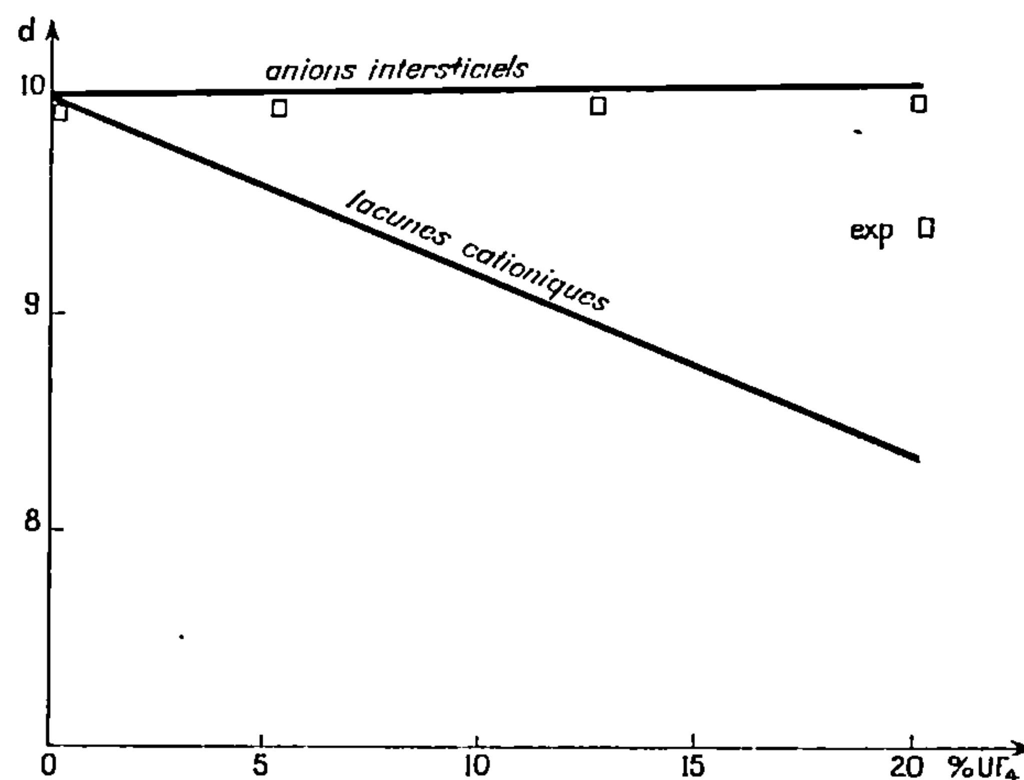


Fig. 2.

fera l'objet d'une prochaine Communication, toutefois il est maintenant établi que la solution solide $Th_{1-x}U_xOF_2$ a pour limite $x = 0{,}2$.

Dans la région plus riche en ThO_2, c'est-à-dire de 33 à 22 % UF_4 la thorine en excès enrichit la solution $Th_{1-x}U_xO_2$ et provoque l'augmentation du paramètre de la maille fluorine; pour un pourcentage déterminé la maille est suffisamment grande pour dissoudre la phase MOF_2; ce phénomène s'accompagne de la disparition des raies de diffraction de MOF_2 et d'une augmentation très rapide du paramètre a.

De nombreux essais effectués dans cette région montrent que la dissolution est effective entre 22 et 25 %; l'oxyde dissolvant ayant pour composition approximative $Th_{0,64}U_{0,36}O_2$.

De 38 à 45 % le système est triphasique : une phase c. f. c. qui est la solution $Th_{1-x}U_xO_2$, une phase MOF_2 qui disparaît progressivement aux dépens de la phase MF_4.

Nous pensons qu'à partir de 38 % l'excès de UF_4 réagit avec l'oxyfluorure limite $Th_{0,8}U_{0,2}OF_2$, il se produit une réaction d'échange thorium-uranium qui se traduit par la destruction progressive de cet oxyfluorure.

Au-delà de 45 % le système est diphasique et correspond à la présence de la fluorine $(Th, U)O_2 + MF_4$. Pour la composition particulière 50 % correspondant à $UF_4 + ThO_2$ nous pensions à une double décomposition $UF_4 + ThO_2 \rightarrow ThF_4 + UO_2$. En fait, l'examen précis du paramètre a montré que la phase fluorine ($a = 5{,}495$) correspond à $U_{0,8}Th_{0,2}O_2$; la

phase MF_4 est alors $Th_{0,8}U_{0,2}F_4$; ThF_4 et UF_4 forment en effet une solution solide continue [7]. Pour observer une maille fluorine correspondant exactement à UO_2 il faut utiliser des mélanges riches en UF_4, à 70 % par exemple la double décomposition est complète, tout le thorium est alors engagé dans la phase MF_4 et le paramètre $a = 5{,}470$ Å de la maille correspond à UO_2.

La complexité de ce système est due essentiellement à deux phénomènes :

1° La possibilité d'échange uranium-thorium entre les structures MO_2, MF_4, MOF_2, ce qui rend difficile la détermination du rapport U/Th pour chaque structure.

2° L'inexistence d'oxyfluorure d'uranium IV. Au cours de ce travail nous n'avons jamais rencontré de réaction même partielle de l'oxyde UO_2 avec un fluorure.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) R. W. M. D'Eye, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 196.
(2) J. Lucas et J. P. Rannou, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1056.
(3) J. P. Besse et M. Capestan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1967, p. 4680.
(4) E. Slowinski et N. Elliot, *Acta Cryst.*, 5, 1952, p. 768.
(5) W. A. Lambertson, H. H. Mueller et F. H. Gunzel Jr, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 36, n° 12, 1953, p. 397.
(6) I. Cohen et R. M. Berman, *J. Nucl. Mat.*, 18, 1966, p. 77.
(7) Dawson, *J. Chem. Soc.*, 1951, p. 2889.

(*Laboratoire de Chimie minérale D,
Équipe associée au C.N.R.S., Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Substitution des métaux alcalins et de l'yttrium dans les corps de formule* $A^I_2B^IYF_6$. Note (*) de MM. **Jean-Pierre Besse, Michel Capestan** et **Alain Védrine**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des systèmes $A^I_2B^IYF_6—A'^I_2B'^IYF_6$ (A^I ou A'^I = Cs ou Rb; B^I ou B'^I = Na, K, Rb ou Cs), $A^I_2B^IYF_6—A^I_2B^IB^{III}F_6$ (A^I = Cs, B^I = K, B^{III} = La), $A^I_2B^IYF_6—A'^I_2B^{II}_2F_6$ (A^I = Cs, B^I = Na, A'^I = Cs ou Rb, B^{II} = Ca) montre l'existence de solutions solides totales ou partielles généralement de structure pérovskite.

Les fluorures triples d'un métal trivalent et de deux métaux monovalents de formule $A^I_2B^IB^{III}F_6$ forment une classe importante de composés fluorés. De nombreux travaux récents leur ont été consacrés [(1), (2), (3)]. Beaucoup de ces corps cristallisent dans le système cubique à faces centrées (groupe d'espace $Fm3m$) et possèdent une structure pérovskite; la maille octuple de la maille pérovskite conventionnelle résulte du classement des cations B^I et B^{III} dans les sites de coordinence 6; les cations A^I sont entourés de 12 atomes de fluor.

Divers travaux [(4), (5)] montrent la possibilité d'existence de solutions solides entre les composés de cette série.

Partant des fluorures triples d'yttrium et de deux métaux alcalins, nous avons entrepris l'étude systématique :

— des possibilités de solutions solides :

— entre représentants de cette série d'une part,

— entre un composé de cette série et un composé fluoré de structure apparentée d'autre part (pérovskite simple $A^IB^{II}F_3$, fluorure double de type K_2PtCl_6 par exemple).

— des possibilités de remplacement d'une partie au moins des atomes de fluor par des atomes d'oxygène.

Nous donnons ici quelques-uns des premiers résultats obtenus montrant la possibilité d'existence :

— de deux cations monovalents en coordinence 12;

— de deux cations monovalents en coordinence 6;

— de deux cations trivalents en coordinence 6;

— d'un cation divalent avec les cations mono et trivalent en coordinence 6.

La préparation des différents produits s'effectue par réaction dans l'état solide. Les mélanges de fluorures simples, pulvérisés puis pastillés sous une pression de 10 t/cm², sont chauffés sous vide à 500°C pendant 24 h. La détermination des mailles cristallines est faite sur diagramme de poudre avec un appareil C. G. R. têta 60.

Parmi les composés $A^I_2B^IB^{III}F_6$ étudiés, quatre ont une structure cubique à faces centrées de pérovskite ordonnée [Rb_2NaYF_6, Cs_2NaYF_6, signalés

par ailleurs par S. Aleonard [6], Cs_2KYF_6 déjà trouvé par R. Hoppe [7] et Cs_2RbYF_6], un une structure cubique simple (Rb_2KYF_6). Les composés Cs_2LiYF_6, Rb_2LiYF_6, K_2LiYF_6 et K_3NaYF_6 n'ont pu être préparés. Nous proposons les paramètres de maille suivants :

	a (Å).
Rb_2NaYF_6	8,895 ± 0,002
Rb_2KYF_6	9,293 ± 0,002
Cs_2NaYF_6	9,075 ± 0,002
Cs_2KYF_6	9,445 ± 0,002
Cs_2RbYF_6	9,625 ± 0,002

Pour tous ces corps : Z = 4.

Solution solide du type $(A^I_x A'^I_{2-x}) B^I B^{III} F_6$. — Nous donnerons deux exemples :

Dans le cas de Cs_2RbYF_6, on peut remplacer totalement le césium par du rubidium jusqu'à obtenir le composé Rb_3YF_6 qui possède d'ailleurs une structure indéterminée de basse symétrie. La solution solide conserve néanmoins la structure pérovskite jusqu'à la composition (CsRb) $RbYF_6$ de paramètre de maille $a = 9{,}53_2$ Å. Dans le cas de Cs_2NaYF_6, on peut également remplacer le césium par du rubidium en toutes proportions jusqu'à obtenir le composé Rb_2NaYF_6. La solution solide comportant trois métaux alcalins, possède la structure pérovskite sur toute son étendue.

Solution solide de type $A^I_2(B^I_x B'^I_{1-x})B^{III}F_6$. — Dans Cs_2RbYF_6, le césium peut substituer totalement le rubidium et conduire au composé Cs_3YF_6 pseudocubique de paramètre $a = 9{,}71_3$ Å dont l'élargissement de certaines raies du diffractogramme de rayons X est probablement l'indice d'une déformation quadratique de la maille. La solution solide n'est véritablement pérovskite que jusqu'à la composition $Cs_2(Cs_{0,4}Rb_{0,6})YF_6$ de paramètre $a = 9{,}66_5$ Å.

Autre exemple, celui de Cs_2KYF_6 où le césium ne peut que très difficilement remplacer le potassium puisque la solution solide s'arrête à la composition $Cs_2(Cs_{0,1}K_{0,9})YF_6$ de paramètre $a = 9{,}45_2$ Å.

Notons que les composés $A^I_2B^IYF_6$ (avec A = B) sont polymorphes et de structure cubique à faces centrées à haute température. Une étude en cours sur les systèmes $A'^I_2B'^IYF_6$-$A^I_2B^IYF_6$ (A = B, A' = B') par analyse thermique différentielle, montre qu'à 500°C les solutions solides citées sont continues et de structure pérovskite ordonnée.

Solution solide de type $A^I_2B^I(B^{III}_x B'^{III}_{1-x})F_6$. — Dans le cas du système Cs_2KLaF_6-Cs_2KYF_6, l'analyse radiocristallographique révèle l'existence d'une solution solide pérovskite ordonnée mais limitée. Dans Cs_2KLaF_6 ($a = 9{,}72_8$ Å) l'yttrium peut remplacer le lanthane jusqu'à la composition $Cs_2K(La_{0,6}Y_{0,4})F_6$ de paramètre $a = 9{,}62_8$ Å. De même, dans Cs_2KYF_6, le lanthane peut remplacer l'yttrium jusqu'à la composition $Cs_2K(Y_{0,6}La_{0,4})F_6$ ($a = 9{,}55_9$ Å).

SOLUTION SOLIDE DE TYPE $A_2^I(B_x^I B_{1-x}^{II})(B_x^{III} B_{1-x}^{II})F_6$. — L'existence de pérovskites simples de formule $A^I B^{II} F_3$ (que l'on peut encore écrire, par analogie avec $A_2^I B^I YF_6$, $A_2^I B_2^{II} F_6$) suggère que des solutions solides peuvent se former entre ces dernières et les pérovskites ordonnées $A_2^I B^I YF_6$. Le métal divalent remplacerait à la fois B^I et Y.

C'est effectivement ce que l'on constate par exemple dans le cas du système $Cs_2Ca_2F_6$-Cs_2NaYF_6. Cependant la différence de paramètre entre ces deux corps étant très faible (0,031 Å), on ne peut être parfaitement sûr que le système n'est pas diphasé. Sachant d'après ce que nous avons vu précédemment que le césium peut remplacer le rubidium en toutes proportions dans les sites de coordinence 12, nous sommes partis, pour lever cette incertitude, de $Rb_2Ca_2F_6$ et de Cs_2NaYF_6, la différence de paramètre de maille étant ici appréciable (0,171 Å). La solution solide est continue et de structure pérovskite ordonnée : le calcium (1,06 Å), ayant un rayon ionique (Goldschmidt) très voisin de ceux du sodium et de l'yttrium (0,98 et 1,06 Å), les remplace totalement.

La multiplication des résultats expérimentaux devrait nous permettre ultérieurement de préciser les facteurs déterminant les possibilités de substitution dans les fluorures $A_2^I B^I YF_6$.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) J. P. BESSE et M. CAPESTAN, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 551.
(2) J. CHASSAING, *Rev. Chim. Minér.*, 5, 1968, p. 1115.
(3) K. KNOX et D. W. MITCHELL, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 21, 1961, p. 253.
(4) G. A. BUKHALOVA, et V. T. MAL'TSEV, *Zh. Neorg. Khim.*, 11, n° 2, 1966, p. 387.
(5) J. C. CRETENET, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2092.
(6) R. HOPPE et S. SCHNEIDER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 361, 1968, p. 113.
(7) S. ALÉONARD et C. POUZET, *J. Appl. Cryst.*, I (Pt. 2), 1968, p. 113.

(*Service de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
17, *rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Structure et propriétés des fluorsulfates alcalino-terreux. Comparaison à d'autres sels de* HSO_3F. Note (*) de MM. **Pierre Bernard**, **Yves Parent** et **Pierre Vast**, transmise par M. Georges Champetier.

L'étude des spectres infrarouges des fluorsulfates alcalinoterreux a permis de dégager un classement par comparaison avec d'autres fluorsulfates. La variation de la fréquence ν_{S-F} peut-être reliée à l'énergie d'ionisation des métaux, à la stabilité thermique, au mode de décomposition thermique et à la déformation de l'ion FSO_3^-.

Si les fluorsulfates de magnésium, calcium et baryum ont déjà été préparés [(1), (2), (3)], peu de travaux par contre ont été faits sur ces composés.

Nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés de ces sels en relation avec leur structure.

Nous les avons préparés par action de l'acide fluorsulfurique sur les chlorures anhydres correspondants. La réaction devient plus facile, lorsque l'on passe du magnésium au calcium et enfin au baryum. Ceci est dû à ce que les fluorsulfates obtenus deviennent de plus en plus solubles dans l'acide HSO_3F. En conséquence de son insolubilité, le sel de magnésium contient toujours des traces de chlorure (5 ‰) dues à des phénomènes d'enrobement malgré des attaques à $\pm$ 162°C pendant 24 h. Les sels de baryum et de magnésium obtenus sont purs; le sel de calcium, quant à lui, comporte un peu de sulfate.

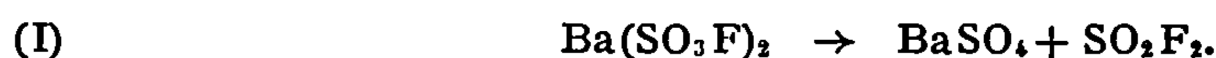
Les dosages ont été réalisés de la manière suivante : les métaux par absorption atomique (Ca et Mg) et sous forme de $BaSO_4$ pour le baryum, le soufre VI par gravimétrie ($BaSO_4$) et l'ion fluorsulfate par son sel de nitron insoluble dans l'eau glacée. La comparaison FSO_3^-/SO_4^{--} permet d'accéder au fluor. Les résultats du tableau ci-dessous se rapportent à la masse théorique d'une mole.

		Trouvé.		
	Théorique.	$Mg(SO_3F)_2$.	$Ca(SO_3F)_2$.	$Ba(SO_3F)_2$.
S_{VI}	2	1,96	1,97	1,98
FSO_3^-	2	1,96	1,82	2
M^{++}	1	0,98	0,92	1

Nous avons réalisé les spectres infrarouges à l'aide d'un spectrographe « Perkin Elmer » 457. Les fenêtres utilisées sont en AgCl, les échantillons ont été préparés par dépôt à sec dans une boîte sèche.

Nous avons évité l'utilisation du nujol qui semble réagir avec les sels de calcium et de baryum. De même, des phénomènes d'échange de cation nous ont fait éviter le chlorure de sodium et le bromure de potassium comme matériaux pour les fenêtres.

Nous avons tout d'abord étudié la stabilité thermique. Les sels de calcium et magnésium se décomposent différemment de celui du baryum, qui permet une préparation bien connue de SO_2F_2 ([4]) suivant



(I) $$Ba(SO_3F)_2 \rightarrow BaSO_4 + SO_2F_2.$$

Les sels de calcium ([2]) et magnésium ([4]) donnent lieu à la décomposition



(II) $$M(SO_3F)_2 \rightarrow MF_2 + 2SO_3.$$

Le sel de baryum se rapproche donc des sels alcalins (Na, K, Li) et d'argent qui donnent SO_2F_2 et le sulfate correspondant par décompo-

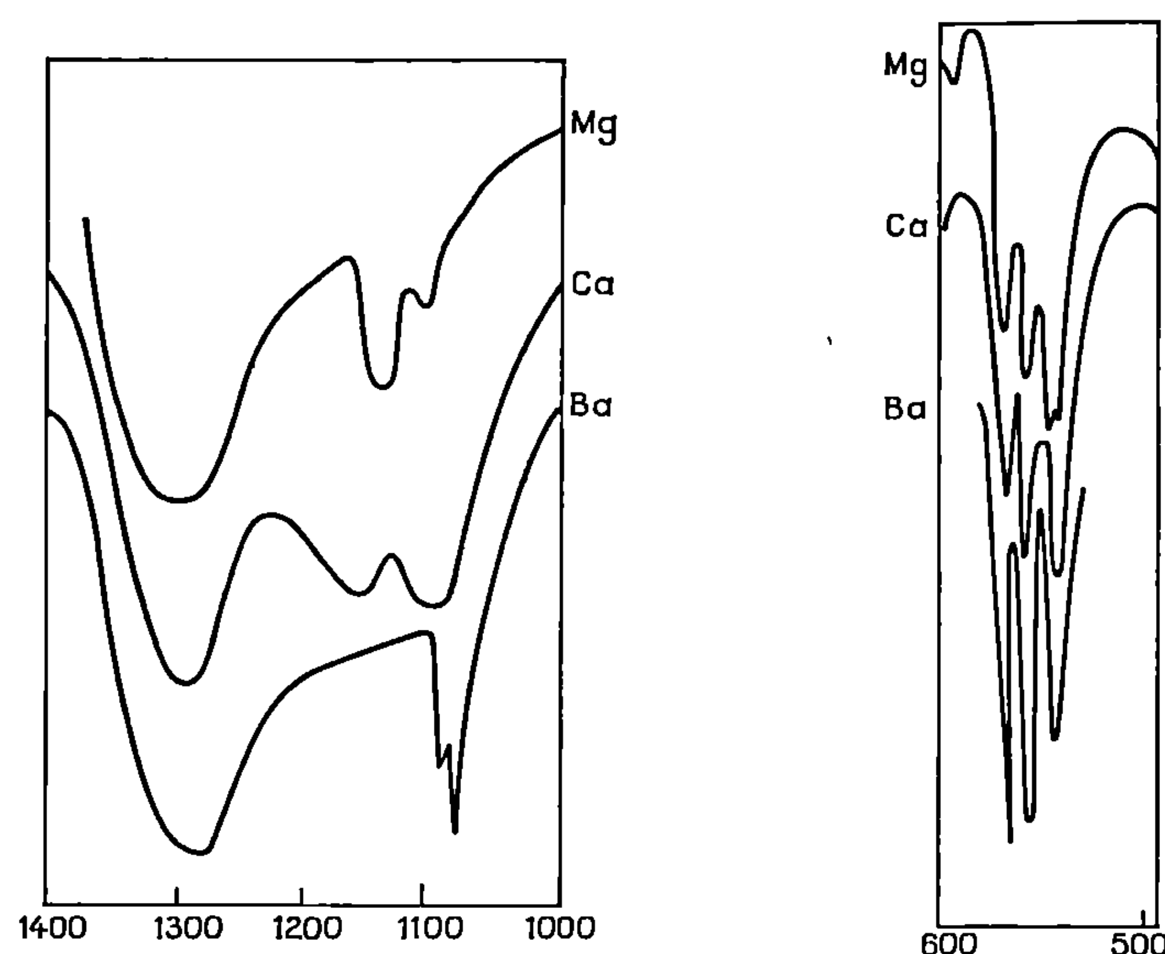


Fig. 1.

sition thermique suivant ([1]). Les sels de calcium et de magnésium ainsi que les métaux de transition bivalents, zinc ([2]) et le cuivre ([5]) donnent la réaction de décomposition (II).

Nous avons noté que la stabilité décroît lorsque l'électronégativité du métal augmente, soient : Ba = 0,9; Ca = 1; Mg = 1,2 [échelle de Pauling ([6])].

Les températures de début de décomposition thermique, déterminées après étude des courbes thermogravimétriques (balance « A.D.A.M.E.L. », programme de chauffe 150°/h, sont respectivement de 520, 430 et 380°.

Nous pensons expliquer ces propriétés par une liaison plus ou moins covalente entre l'anion FSO_3^- et le métal. En fonction de cette hypothèse, le groupement FSO_3^- doit avoir un ou plusieurs atomes d'oxygène liés au métal et être de ce fait déformé. Le groupe de symétrie C_{3v} correspondant à l'ion isolé se transforme en C_s pour l'ion lié ([5]). Cette déformation est facilement étudiée par spectroscopie moléculaire.

En effet, les vibrations ν_6 E (409 cm^{-1}), ν_4 E (1287 cm^{-1}) et ν_5 E (592 cm^{-1}) dans le groupe C_{3v} se dédoublent par levée de dégénérescence lorsqu'on passe au groupe de symétrie C_s.

Notre attention s'est plus particulièrement portée sur les fréquences ν_4 et ν_5, accessibles en infrarouge. Nous avons noté (*fig.* 1) que si la levée de dégénérescence de la ν_5 est bien réalisée pour les trois métaux, elle ne l'est pas dans le cas du baryum (*fig.* 1) pour la fréquence ν_4. La levée de dégénérescence ne peut être expliquée uniquement par le champ cristallin.

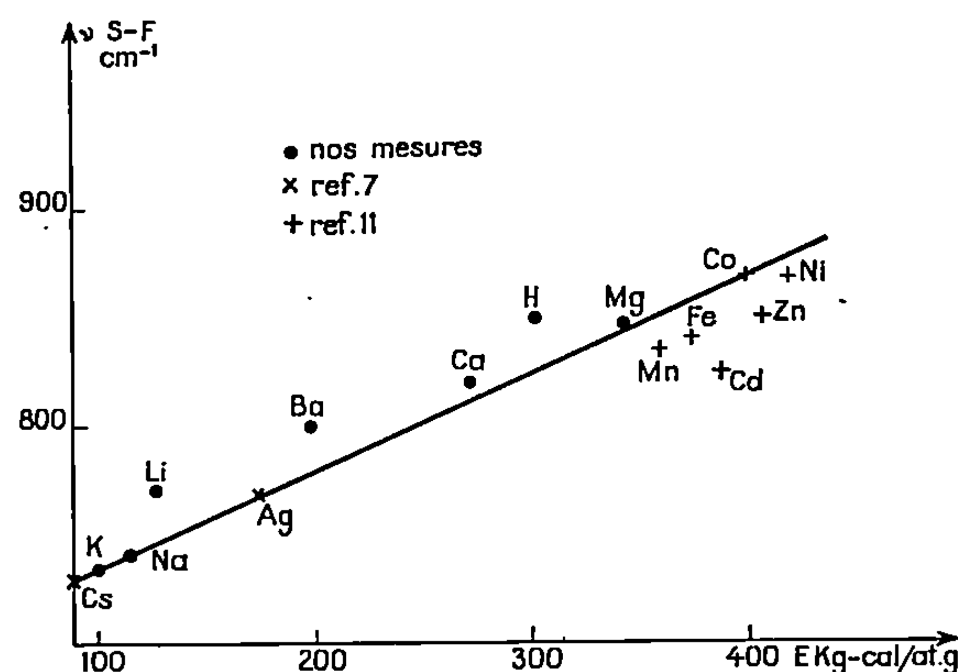


Fig. 2.

En effet, les spectres des sels de sodium et potassium montrent, que dans les zones correspondant aux fréquences ν_4 et ν_5, il n'y a pas levée de dégénérescence.

La position du baryum semble être à la limite entre les sels alcalins et les métaux de transition.

Nous avons essayé d'accéder à un classement des fluorsulfates en étudiant la variation de la vibration ν_2 (C_{3v} ou C_s) correspondant à la vibration d'élongation S—F. En effet, Woolf et ses collaborateurs [7] ont remarqué que cette liaison pouvait rendre compte de la nature ionique des fluorsulfates métalliques en étudiant en particulier le sel de nickel et ses ammoniacates. Nous avons étudié la relation entre la fréquence ν_2 (S—F) obtenue, soit à partir de nos mesures, soit à partir de données bibliographiques et l'énergie d'ionisation des métaux dans le degré d'ionisation considéré [8]. Nous avons obtenu la courbe représentée à la figure 2. On remarque que les différents métaux se situent approximativement sur une droite.

La fréquence S—F pourrait donc indiquer le caractère ionique des fluorsulfates.

— D'autres remarques peuvent être faites : Lorsque la fréquence de liaison S—F augmente, le groupe de symétrie de FSO_3^- passe progressivement de C_{3v} à C_s. Les alcalins sont de type C_{3v}, le sel Ba est intermédiaire, ceux de Ca et Mg sont de type C_s, le fluorsulfate d'hydrogène [9] et les métaux de transition [5] également.

— La stabilité thermique décroît si ν_{S-F} augmente. Pour les alcalins nous avons K > Na > Li [10] et pour les alcalinoterreux Ba > Ca > Mg pour les températures de début de décomposition.

— Les sels dont la fréquence ν_{S-F} est faible se décomposent en sulfate et SO_2F_2 (jusqu'au baryum) et ceux dont la fréquence ν_{S-F} est supérieure à 820, en fluorure et SO_3.

Lorsqu'on hydrolyse à froid les fluorsulfates, l'ion FSO_3^- n'est pas hydrolysé. Nous l'avons vérifié sur les sels de Ba, Ca et Mg. Selon Woolf [8], les sels de Ni, Cu, Zn, Cd, Co et Mn le sont dans une proportion variant de 15 à 2,5 % suivant :



$$FSO_3^- + H_2O \rightarrow HSO_4^- + HF, \qquad \text{(III)}$$

ce qui s'explique par une fragilité plus grande de la liaison S—F. Ces derniers métaux correspondent à des fluorsulfates dont les fréquences ν_{S-F} sont les plus élevées.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) Hayek, Pushmann et Czaloun, *Monasth. Chem.*, 85, 1954, p. 359; Hayek, Czaloun et B. Krismer, *Ibid.*, 87, 1956, p. 741.
(2) Muetterties et Coffman, *J. Amer. Chem. Soc*, 80, 1958, p. 5914.
(3) W. Traube, *Chem. Ber.*, 46, 1913, p. 2513; W. Traube, Hoerenz et Wunderlich, *Chem. Ber.*, 52, 1919, p. 1272.
(4) Brauer, *Handbook of Preparative inorganic chemistry*, 1, 1965, p. 173.
(5) J. Goubeau et Milne, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 2322-2336.
(6) Sanderson, *Chemical periodical*, 1960, p. 22-23.
(7) Edwards, Stiff et Woolf, *Inorg. Chem.*, 3, 1967, p. 427.
(8) Woolf, *J. Chem. Soc.*, 1967, p. 355-358.
(9) Gillespie et Robinson, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 675.
(10) P. Vast et J. Heubel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 236.
(11) Sharp et Thorley, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3557.

(*Faculté des Sciences de Lille,*
Chimie minérale (*I*) *C.* 8,
B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau nitrure ternaire :* $Mg_3Ca_3N_4$. Note (*) de MM. **Jean David** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Par réaction entre le nitrure de magnésium et le nitrure de calcium, on obtient dès 800°C un nitrure ternaire $Mg_3Ca_3N_4$. A 1000-1200°C, il ne s'en forme pas d'autre pour toutes les compositions pour lesquelles le rapport Mg_3N_2/Ca_3N_2 varie de 4 à 0,25. Ce nouveau composé de couleur violette et de densité 2,82 est très sensible à l'eau et s'oxyde dès 350° pour donner un mélange des deux oxydes correspondants.

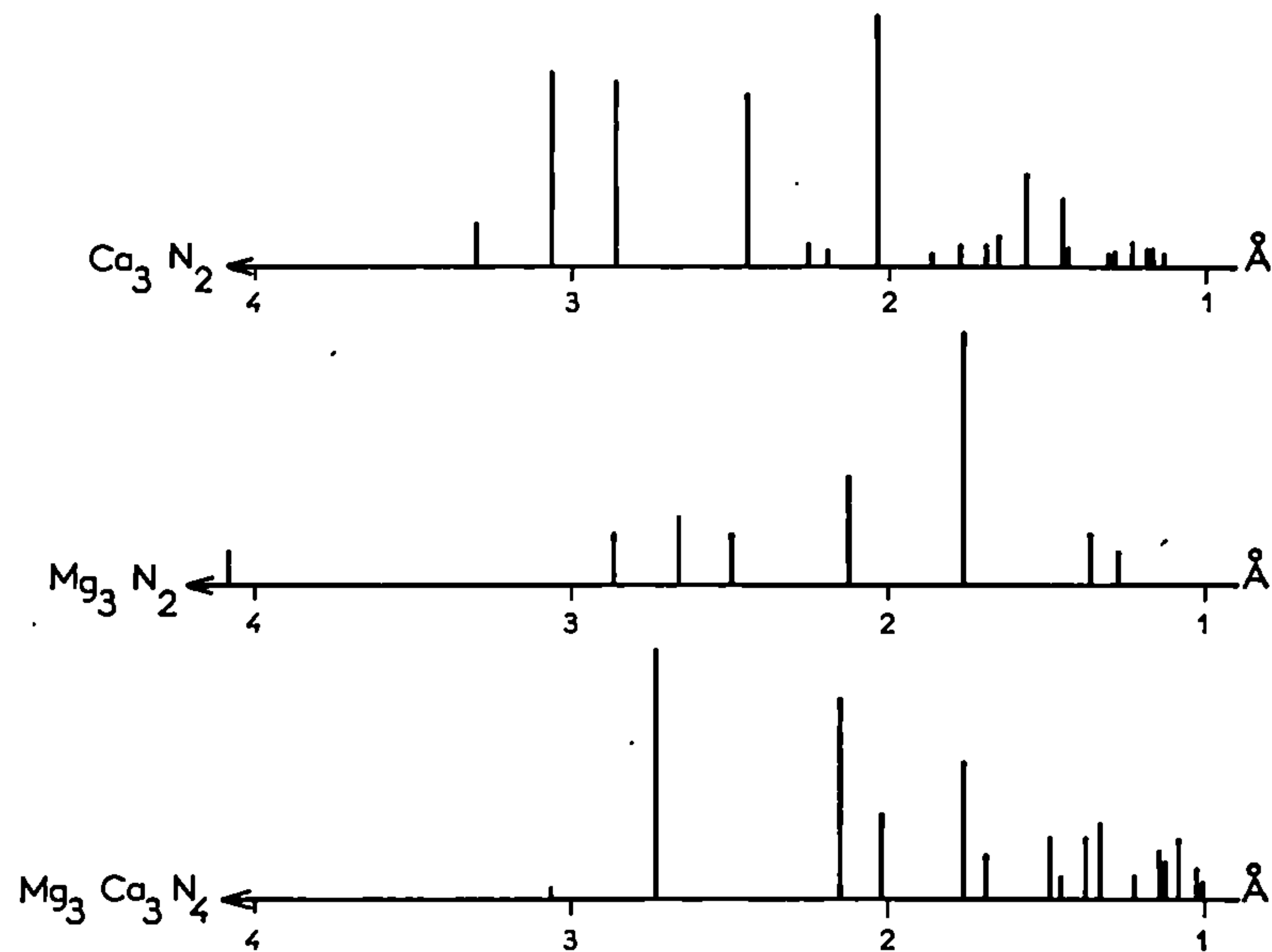
Dans de précédentes Notes nous nous sommes efforcés de préciser la nature des phases nouvelles que nous avions mises en évidence dans les diagrammes Mg_3N_2-Si_3N_4 (1) et Mg_3N_2-Ge_3N_4 (2). D'autre part, des travaux analogues ont été effectués sur les systèmes Ca_3N_2-Si_3N_4 (3) et Ca_3N_2-Ge_3N_4 (4). Il nous a paru intéressant d'étudier le couple Mg_3N_2-Ca_3N_2.

La méthode expérimentale doit tenir compte de la facilité avec laquelle les deux nitrures Mg_3N_2 et Ca_3N_2 sont sublimables, 950° pour celui-ci, dès 850° pour celui-là, ce qui exclut la possibilité de les chauffer sous courants gazeux ou en enceinte non isotherme, dans le domaine thermique envisagé. Pour la même raison la méthode consistant à chauffer sous courant d'azote sec, un mélange de calcium et de magnésium, n'a pas été retenue car il se forme les deux nitrures binaires qui se subliment sans se combiner.

L'étude a donc été effectuée avec des mélanges de Mg_3N_2 et Ca_3N_2 placés en tubes scellés d'acier inoxydable 18/8. Aux températures où nous travaillons, la silice est en effet inutilisable car elle réagit avec lenitrure de calcium en libérant de l'azote qui provoque le bris des tubes.

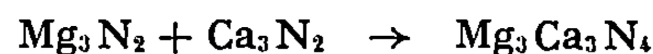
Le nitrure de magnésium a été préparé de façon habituelle par chauffage à 750-800°C de métal en poudre placé en nacelle de pythagoras dans une atmosphère d'azote préalablement desséché et purifié. On obtient dans ces conditions la variété cubique de couleur jaune décrite par Stackelberg et Paulus (5). Le nitrure de calcium a été synthétisé de la même façon à 800-850°C dans des nacelles de fer. On obtient la variété α de couleur brun violet.

Ces deux nitrures très hygroscopiques sont pesés en boîte sèche dans des proportions convenables et intimement mélangés. Après pastillage, l'échantillon est placé dans le tube d'acier inoxydable dans lequel on fait ensuite le vide avant d'y introduire de l'azote et de le sceller. Les tubes scellés sont eux-mêmes chauffés en atmosphère d'azote. Le domaine de température exploré se situe dans l'intervalle 600-1200°C. La durée du chauffage est de 24 h. A 1200°C, le nitrure de calcium attaque l'acier de façon appréciable en 24 h et l'on détecte la présence de fer et de chrome



dans la solution aqueuse du produit final. Nous avons donc travaillé le plus souvent à 1050°C pendant 24 h ou à 1200°C pendant 6 h.

Le seuil de réaction, détecté par radiocristallographie, se situe à 800°C et à cette température l'évolution est extrêmement lente. On obtient selon la réaction suivante :



$$Mg_3N_2 + Ca_3N_2 \rightarrow Mg_3Ca_3N_4$$

un nitrure ternaire de magnésium et de calcium caractérisé par le diagramme Debye-Scherrer (K_α-Cu) suivant :

2 *d*.	$\frac{I}{I_0}$.	2 *d*.	$\frac{I}{I_0}$.	2 *d*.	$\frac{I}{I_0}$.	2 *d*.	$\frac{I}{I_0}$.
3,06.....	6	1,453....	10	1,021....	13	0,846....	6
2,73.....	100	1,365....	26	1,004....	8	0,842....	11
2,15.....	80	1,332....	29	0,962....	5	0,840....	17
2,02.....	36	1,221....	9	0,953....	8	0,837....	11
1,763....	57	1,137....	19	0,922....	10	0,819....	23
1,687....	18	1,130....	14	0,913....	10	0,812....	26
1,482....	23	1,081....	25	0,885....	14	0,785....	8

La figure permet de comparer ce diagramme avec ceux des composés initiaux.

Nous avons étudié dans les mêmes conditions que ci-dessus et selon les mêmes techniques, des mélanges dont la composition est exprimée par le rapport $Mg_3N_2/Ca_3N_2 = x$ qui varie de 4 à 0,25. Dans tout cet intervalle de composition nous n'avons pas observé d'autre phase nouvelle. Le diagramme d'un des nitrures binaires apparaît toujours à côté du diagramme caractéristique de $Mg_3Ca_3N_4$, sauf pour la composition correspondant à $x = 1$ pour laquelle ne se manifestent plus les raies des produits initiaux.

$Mg_3Ca_3N_4$ est une poudre violet clair très hygroscopique de densité $d = 2{,}82 \pm 0{,}02$, sensible à l'humidité atmosphérique qui libère l'azote comme ammoniac et laisse un mélange des hydroxydes de magnésium et de calcium.

La structure de $Mg_3Ca_3N_4$ est plus complexe que celle des deux nitrures simples qui sont isotypes (structure anti-$Mn_2O_3\alpha$) [(3), (6)]. Il ne nous a pas été possible d'indexer le diagramme de $Mg_3Ca_3N_4$ en considérant une maille quadratique dont le volume serait sensiblement le double de celui des mailles des nitrures initiaux.

La réaction de $Mg_3Ca_3N_4$ avec l'oxygène a été suivie à la thermobalance avec différentes vitesses de chauffage. Les phénomènes restent qualitativement les mêmes pour des élévations de température de 150 et 30°C/h. Dans ce dernier cas, l'action de l'oxygène débute à 350°. Aucune phase oxynitrurée n'apparaît et la réaction est totale à 625°C. Son terme final est un mélange de MgO et CaO comme en témoignent la variation de masse et le diagramme Debye-Scherrer du résidu.

Signalons enfin que le chauffage pendant 3 h à une température voisine de 300°C d'un mélange soumis à une pression de 20 t/cm² entre des enclumes en acier traité n'a pas permis d'obtenir $Mg_3Ca_3N_4$.

(*) Séance du 22 septembre 1969.

(1) J. David et J. Lang, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1005.
(2) J. David et J. Lang, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 581.
(3) Y. Laurent et J. Lang, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 103; 263, série C, 1966, p. 340; Y. Laurent, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 1019.
(4) J. Guyader et J. Lang, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 937.
(5) M. Von Stackelberg et R. Paulus, *Z. Phys. Chem.*, 22, 1933, p. 305.
(6) Y. Laurent, J. Lang et M. Th. Le Bihan, *Acta Cryst.*, B, 24, 1968, p. 494.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les fluorures de gallium et de thallium* [1]; *de gallium, de thallium* [1] *et de lithium, sodium ou potassium.* Note [*] de M. **Jean Chassaing**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude dans l'état solide du système GaF_3-TlF, permet de caractériser deux composés nouveaux : Tl_3GaF_6, dimorphe dont la forme « haute température » est cubique faces centrées : $a = 9{,}00$ Å, et $TlGaF_4$ quadratique : $a = 7{,}45$ Å, $c = 12{,}76$ Å. Dans les systèmes Tl_3GaF_6-M_3GaF_6 (M = Li, Na, K), aucun composé n'est obtenu avec Li; un composé stœchiométrique Tl_2GaNaF_6 cubique faces centrées, $a = 8{,}46$ Å, est mis en évidence avec le sodium, et un composé non stœchiométrique $Tl_{2-x}K_{1+x}GaF_6$ cubique faces centrées, $a = 8{,}82$ Å, avec le potassium.

1. Bien que le thallium ait même rayon ionique que le rubidium, deux combinaisons seulement sont identifiées dans le système GaF_3-TlF, au lieu de quatre dans les systèmes GaF_3-MF (M = K, Rb, Cs) [1]. Une telle différence est fréquemment observée dans l'étude des systèmes MF_2-MF et MF_3-MF (M = K, Tl, Rb, Cs); elle est généralement attribuée à la grande polarisabilité du cation Tl^+.

Tl_3GaF_6 est à fusion congruente, F 648 ± 5°C, et présente une transformation polymorphique, réversible, à 215 ± 2°C. La forme α « basse température » est isotype de $Rb_3GaF_6\,\gamma$ et $Cs_3GaF_6\,\alpha$; la forme β « haute température » est cubique faces centrées $a = 9{,}00$ Å à 240°C.

$TlGaF_4$ fond, avec congruence limite, F 612 ± 5°C. Il est quadratique, $a = 7{,}45$ Å, $c = 12{,}76$ Å; aucune condition d'existence n'a été relevée, ce qui est compatible avec huit groupes spatiaux. La densité mesurée à 24° dans le xylène est de 6,47, elle impose huit motifs $TlGaF_4$ par maille, en accord avec la densité calculée 6,58.

$TlGaF_4$ se rattache aux composés du type $TlAlF_4$ (quadratique, $a = 3{,}607$ Å, $c = 6{,}367$ Å), étudiés par Brosset [[2], [3]], mais sa maille cristalline est huit fois plus grande. Le cation Ga^{3+} est au centre d'octaèdres de fluor, liés entre eux par quatre sommets, qui forment des couches de composition GaF_4, séparées par des plans de cations Tl^+, ce dernier est coordiné à huit atomes de fluor.

Nous n'avons pas, dans l'état solide, retrouvé le composé correspondant à Tl_2AlF_5 [2]; cependant Pugh [4] a préparé $Tl_2GaF_5.H_2O$ à partir de $GaF_3.3H_2O$ et CO_3Tl_2 en solution fluorhydrique; notre étude fera l'objet d'une publication ultérieure.

2. Les composés mixtes du type $M'_2M_{III}MF_6$ où M et M′ sont des alcalins, sont actuellement très étudiés [[1], [5] à [8]]. Les rayons ioniques de M_{III}, M et M′ conditionnent, semble-t-il, l'existence de ces composés ainsi que leur nature : composés stœchiométriques, solutions solides limitées ou continues [[7], [8]].

L'analogie entre Tl et Rb nous a conduit à étudier par voie solide les systèmes Tl_3GaF_6-M_3GaF_6 (M = Li, Na, K).

TABLEAU.

Tl_3GaF_6.

α.				β.		
d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.
5,16	6	2,424	3	5,21	3	1 1 1
4,46	6	2,326	3	4,51	2	2 0 0
3,553	3	2 231	20	3,182	100	2 2 0
3,490	6	2,148	3	2,714	8	3 1 1
3,436	12	2,090	3	2,599	7	2 2 2
3,371	6	2,058	3	2,252	33	4 0 0
3,252	8	1,993	3	2,066	6	3 3 1
3,155	100	1,822	12	2,013	4	4 2 0
2,943	5	1,725	5	1,838	50	4 2 2
2,784	3	1,692	4	1,592	17	4 4 0
2,685	3	1,575	4	1,424	15	6 2 0
2,579	7	1,410	4			
2,492	4					

$TlGaF_4$.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	h k l.
6,39	23	0 0 2	1,846	17	4 0 1
3,724	12	2 0 0	1,786	3	4 0 2
3,212	100	2 0 2	1,671	2	4 2 0
3,191	54	0 0 4	1,661	3	4 1 3
2,642	20	2 2 0	1,652	3	{ 4 2 1 ; 2 2 6 }
2,625	18	2 1 3	1,618	7	3 0 6
2,425	24	2 0 4	1,612	12	4 2 2
2,313	4	{ 3 0 2 ; 3 1 1 }	1,607	18	{ 3 2 5 ; 4 0 4 }
2,292	2	1 1 5	1,595	6	{ 0 0 8 ; 2 1 7 }
2,126	2	0 0 6	1,486	2	5 0 0
2,061	6	{ 3 1 3 ; 3 2 0 }	1,474	2	4 1 5
2,042	4	3 2 1	1,371	2	1 1 9
2,027	13	{ 2 1 5 ; 2 2 4 }	1,362	2	2 2 8
1,862	17	{ 4 0 0 ; 3 2 3 }			

	Tl_2NaGaF_6.		Tl_2KGaF_6.	
h k l.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
1 1 1.....	4,88	8	5,09	f
2 0 0.....	4,23	38	4,41	F
2 2 0.....	2,992	100	3,120	TF
3 1 1.....	2,552	2	—	—
2 2 2.....	2,440	42	2,545	F
4 0 0.....	2,113	28	2,205	F
4 2 0.....	1,891	16	1,972	m
4 2 2.....	1,726	32	1,801	F
3 3 3.....	1,627	2	1,698	tf
4 4 0.....	1,495	12	1,560	m
5 3 1.....	1,429	2	—	—
6 0 0.....	1,409	6	1,471	f
6 2 0.....	1,337	10	1,394	f
6 2 2.....	1,274	6	1,329	f

Les réactions sont effectuées par recuit pendant 6 h sous argon à 600°C, suivi d'un refroidissement lent.

Aucun composé n'est obtenu avec $GaLi_3F_6$. Tl ne se comporte donc pas ici comme Rb; en effet, des mixtes $LiRb_3M_{III}F_6$ (M_{III}= Ga, V) [(1), (8)] ont été signalés. $GaNa_3F_6$ — monoclinique, $a = 5,47$ Å, $b = 5,68$ Å, $c = 7,88$ Å, $\beta \sim 90°$ — se combine avec Tl_3GaF_6 donnant Tl_2NaGaF_6, cubique faces centrées, $a = 8,45_6$ Å, avec quatre molécules par maille : densité mesurée à 24° dans le xylène 6,73 (d_{calc}= 6,76), il fond avec décompo-

sition à 656 ± 5°C. Tl_2NaGaF_6 est isotype des composés $Rb_2NaM_{III}F_6$ (M_{III} = Ga, V) [(1), (8)]; tous sont du type $K_2NaM_{III}F_6$(M_{III} = Cr, Fe, Ga) de structure super-perovskite, groupe spatial F m 3 m (9).

J'ai obtenu avec GaK_3F_6, un composé non stœchiométrique de formule $Tl_{2-x}K_{1+x}GaF_6$: $-0,25 < x < 0,25$, cubique faces centrées; le paramètre a varie de $8,84_6$ à $8,80_0$ Å. Pour $x = 0$, formule Tl_2KGaF_6, $a = 8,82_2$ Å, $d_{24°} = 6,03$; ce qui correspond à quatre molécules par maille ($d_{calc} = 6,11$).

Le tableau rassemble les distances interréticulaires des composés identifiés dans ce travail.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) J. Chassaing, *Rev. Chim. min.*, 5, 1968, p. 1115.
(2) C. Brosset, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 235, 1937, p. 139.
(3) C. Brosset, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 239, 1938, p. 301.
(4) W. Pugh, *J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1959.
(5) R. Hoppe et S. Schneider, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 361, 1968, p. 113.
(6) S. Aléonart et C. Pouzet, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, p. 113.
(7) A. Védrine, *Thèse*, Clermont-Ferrand, mars 1969.
(8) J.-C. Cretenet, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2092.
(9) K. Knox, D. W. Mitchell, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 21, 1961, p. 253.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Sorbonne,
1, *rue Victor-Cousin,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la mesure du pH dans les mélanges d'eau et de méthoxy-2 éthanol à l'aide d'une pile à jonction entre phases liquides.* Note (*) de M. **René Reynaud**, présentée par M. Georges Champetier.

On a déterminé à 25° pour ces solvants les valeurs du terme δ de Bates [1] qui permettent d'atteindre les pH réels à partir des pH apparents obtenus avec une pile à jonction entre phases liquides (solution dans le solvant mixte | KCl sat. aq.), dont l'étalonnage est réalisé au moyen de solutions aqueuses. Des relations sont indiquées pour corriger les pK apparents de la littérature, déterminés dans le solvant à 20 % d'eau selon la méthode de Simon qui est discutée.

On sait [1] que le pH réel (pH*) d'une solution dans un solvant aqueux-organique est relié au pH apparent ($pH^{\text{ét. eau}}$) obtenu avec la pile (I) (électrode en verre | solution | KCl sat. aq.; électrode au calomel) étalonnée au moyen de solutions aqueuses, par

$$pH^{*} = pH^{\text{ét. eau}} - \delta = pH^{\text{ét. eau}} + \log_{10} \gamma^{0}_{H^+} - \frac{E'_j - E_j}{\frac{RT}{F} \log_e 10},$$

$\gamma^{0}_{H^+}$ désignant le coefficient d'activité qui correspond au changement de milieu de l'ion hydrogène à la dilution infinie, E'_j le potentiel de jonction liquide entre cette solution et la solution saturée de KCl dans l'eau, E_j la même grandeur quand la solution étudiée est aqueuse, R la constante des gaz parfaits, T la température absolue et F le faraday. Pour atteindre la valeur de δ correspondant à un solvant mixte donné, il est commode d'utiliser des solutions d'acides forts dans ce solvant, puisque les pH* sont accessibles directement par $-\log_{10} c_{H^+}\gamma^{*}_{H^+}$; les acides faibles ne pourraient être utilisés que si l'on déterminait au préalable leur pK dans le milieu envisagé à l'aide d'une pile sans jonction liquide [(2), (3)].

Nous avons déterminé, à l'aide de la pile (I), les valeurs de δ à 25° pour huit concentrations de méthoxy-2 éthanol (ME), en employant des solutions chlorhydriques (0,00025 à 0,1 N). Il a été admis que l'acide fort est totalement dissocié dans les milieux étudiés. Les mesures de f. é. m. (E) ont été réalisées (à 0,5 mV près) au moyen d'un pH-mètre « Radiometer » du type PHM 4 *b*. Les valeurs de $pH^{\text{ét. eau}}$ pour les diverses solutions chlorhydriques (X) dans un solvant mixte ont été obtenues par $pH^{\text{ét. eau}}_{(X)} = 4{,}007 + (E_X - E_{pht.})/m$, où $m = (E_{borate} - E_{pht.})/5{,}173$, $E_{pht.}$ correspondant à une solution 0,05 *m* de phtalate acide de potassium (pH 4,007) [(4), (5)] et E_{borate} à une solution 0,01 *m* de borate de sodium (pH 9,180) (4). Pour avoir plus de précision dans la variation de δ en fonction de la concentration du ME, on a aussi procédé en ajoutant successivement à un volume donné de solution chlorhydrique à 80 g % de ME une solution aqueuse de HCl de même titre, ce qui permet d'effectuer

avec le même étalonnage les mesures de E_X pour les différentes concentrations de ME : en tenant compte de la contraction du mélange, on a obtenu sensiblement les mêmes valeurs de δ ; cependant on a pu déceler ainsi l'existence d'un très faible maximum relatif de δ aux environs de 45 vol % de ME.

Les valeurs de $pH^* = -\log_{10} c_{H^+}\gamma^*_{H^+}$ ont été calculées à l'aide de l'expression de Debye et Hückel, d'où $-\log_{10}\gamma^*_{H^+} = A\sqrt{c_{H^+}}/(1 + Ba\sqrt{c_{H^+}})$ avec $A = 0,5092\ (78,54/D)^{3/2}$, $B = 0,3287\ (78,54/D)^{1/2}$, D désignant la constante diélectrique à 25° du solvant mixte considéré et a la distance minimale d'approche des ions pour laquelle on a adopté la valeur 5 Å. Les D ont été mesurées à 25° à l'aide d'un appareil du type DK 03 de W. T. W. (« Wissenschaftlich-Technische Werkstätten ») (fréquence : 1,8 MHz).

Il a été montré expérimentalement par divers auteurs que le terme δ ne dépend que de la concentration du solvant organique et non de la nature des électrolytes en solution : Van Uitert et Haas [6] pour les mélanges d'eau et de dioxanne ; De Ligny et Rehbach [7] pour les solvants eau-méthanol ; Bates, Paabo et Robinson [1] pour les milieux eau-méthanol et eau-éthanol (en signalant une très petite variation de δ quand le pH devient inférieur à 2). Récemment Douhéret [[8], [9]] a observé une variation faible de δ en fonction du pH pour divers mélanges d'eau et d'un alcool [8] et une variation notable avec les solvants eau-THF [9].

TABLEAU DES VALEURS DE $(-\delta).10^2$.

ME(vol. %). c_{HCl} ...	0,1.	0,025.	0,01.	0,0025.	0,001.	0,00025.
10	6	4	4	4	4	3
20	8	6	6	6	6	5
30	8	6	6	6	7	7
40	7	6	5	6	8	7
50	8	6	6	7	8	8
60	13	9	10	10	10	11
70	24	21	21	22	22	22
82, 22	59	58	60	61	61	61

L'ensemble des résultats obtenus montre que δ reste faible et quasi invariable entre 10 et 50 vol. % de ME ($\delta_{50\%} - \delta_{10\%} = -0,02$ à $-0,05$ selon le pH), puis croît de plus en plus pour atteindre une valeur voisine de $-0,60$ avec le solvant à 80 g % de ME. Par contre, la variation de δ en fonction des pH est très faible, quelle que soit la concentration du ME. La connaissance précise de la variation de δ aux environs de 80 g % de ME est intéressante. En effet, à la suite des travaux de Simon [10] établissant une méthode de détermination des pK apparents dans le solvant mixte à 80 g % de ME (82,22 vol %), un assez grand nombre de pK apparents ont été déterminés dans ce solvant par cette méthode [11] et comportent tous de ce fait un écart par rapport aux pK réels, qui peut

être évalué à partir de δ et de $\log_{10}\gamma^*$. Nous avons observé que de 82,22 à 80,33 vol % la variation de δ est de 0,08 à 0,09 selon le pH; de même, entre 82,22 et 78,53 vol % elle est de 0,13 à 0,16. En titrant selon Simon ([10]) une base ou un acide monovalent en solution dans un solvant à 80 g % de ME à la concentration 0,0037 M, par un réactif 0,1 N aqueux, on a vers la demi-neutralisation un solvant renfermant 78,52 g % de ME (80,81 vol %) pour lequel nous avons déterminé $\delta = -0,53$ à $-0,54$ selon les pH et $\log_{10}\gamma^* = -0,072$, de sorte que pour un acide neutre $pK^{\text{réel}} = pK^{\text{app.}}_{\text{Simon}} + 0,60$ et pour un acide cationique $pK^{\text{réel}} = pK^{\text{app.}}_{\text{Simon}} + 0,46$. La variation observée pour δ en fonction de la composition du solvant mixte montre que la concentration de 80 g % de ME choisie par Simon n'est pas favorable, du fait de la forte sensibilité de δ à une petite variation de la concentration en ME. Elle montre aussi que la précision des pK déterminés à l'aide de la pile (I) (en tenant compte de δ) serait meilleure pour des concentrations ne dépassant pas 60 ou 70 vol % de ME.

Il faut remarquer en outre, que l'existence des paires d'ions n'est pas tout à fait négligeable dans le solvant à 80 g % de ME. On a, en effet, selon la théorie de l'association ionique de Bjerrum ([12]) pour les électrolytes mono-monovalents de concentration c :

$$\frac{1-\alpha}{\alpha^2(\gamma^*)^2 c} = \frac{4\pi N}{1000} a^3 b^3 \int_2^b x^{-4} e^x \, dx$$

et

$$-\log_{10}\gamma^* = \frac{A\sqrt{c\alpha}}{1 + Bq\sqrt{c\alpha}}, \quad \text{avec} \quad b = \frac{Ne^2}{DRTa}, \quad x = \frac{Ne^2}{DRTr}, \quad q = \frac{Ne^2}{2DRT},$$

où e désigne la charge de l'électron, N le nombre d'Avogadro, q la distance critique de Bjerrum, r la distance par rapport à un ion central d'un ion de signe opposé situé entre les sphères de rayon a et q, et $1-\alpha$ le degré d'association ionique. Ces relations nous permettent de calculer par approximations successives [avec $a = 5$ Å et $D^{25°} = 32$ ([10])] : $1-\alpha = 2,5$, 5,0, 8,3 et 12,9 % quand $c = 2$, 5, 10 et 20.10^{-3} M respectivement et pour le solvant correspondant à la demi-neutralisation dans la méthode de Simon (80,81 vol % de ME, $D^{25°} = 33$), $1-\alpha = 2,2$, 4,5, 7,4 et 11,7 % avec les mêmes valeurs de c. Par contre, les solvants à 60, 65 ou 70 vol % de ME conduisent à des valeurs nettement plus faibles de $1-\alpha$ (inférieurs à 0,7, 1,1 et 1,3 % pour $c < 5.10^{-3}$ M).

L'examen des valeurs de δ de la littérature, notamment celles de Douhéret [([8]), ([9])], montre que pour l'étude à l'aide de la pile (I), de la dissociation ionique dans les solvants aqueux-organiques de composés insolubles ou trop peu solubles dans l'eau, il est préférable, compte tenu de l'accroissement de l'association ionique lorsque D diminue, d'utiliser *les mélanges d'eau et de méthanol ou d'eau et d'éthanol* qui, jusqu'à 75 g %, présentent des δ faibles et peu sensibles à une variation de la concen-

tration du solvant organique ou du pH des solutions : en effet, les solvants eau + propanol, isopropanol ou *t*-butanol, bien que satisfaisants du point de vue des valeurs de δ [8] jusqu'à 75 g %, sont d'un emploi plus limité, car ils conduisent aux concentrations élevées d'alcool à des degrés d'association ionique non négligeables : pour $c = 2$, 5, 10 ou 20.10^{-3} M, on a (à 25° avec $a = 5$ Å) : $1 - \alpha = 3{,}2$, 6,4, 10,3 et 15,8 % avec D = 30; $1 - \alpha = 6{,}3$, 11,8, 17,9 et 25,5 % avec D = 25 et $1 - \alpha = 13{,}3$, 22,4 31,0 et 40,4 avec D = 20.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) R. G. Bates, M. Paabo et R. A. Robinson, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.

(2) R. Reynaud, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, chap. I, Paris, 1966.

(3) R. Reynaud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2686.

(4) Solutions tampons recommandées par le National Bureau of Standards.

(5) On a employé dans ce travail l'échelle des molarités.

(6) L. G. Van Uitert et C. G. Haas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 451.

(7) C. L. De Ligny et M. Rehbach, *Rec. Trav. Chim.*, 79, 1960, p. 727.

(8) G. Douheret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 513.

(9) G. Douheret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3122.

(10) W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1835; *voir* aussi les références des articles de Simon et coll., citées dans ce Mémoire.

(11) W. Simon, G. H. Lyssy, A. Mörikofer et E. Heilbronner, *Zusammenstellung von scheinbaren Dissoziationskonstanten im Lösungsmittelsystem Methylcellosolve/Water*, 10, Juris-Verlag, Zürich, 1959; P. F. Sommer et W. Simon, *Ibid.*, 11, Juris-Verlag, Zürich, 1961; W. Simon et P. F. Sommer, *Ibid.*, 12, Juris-Verlag, Zürich, 1963.

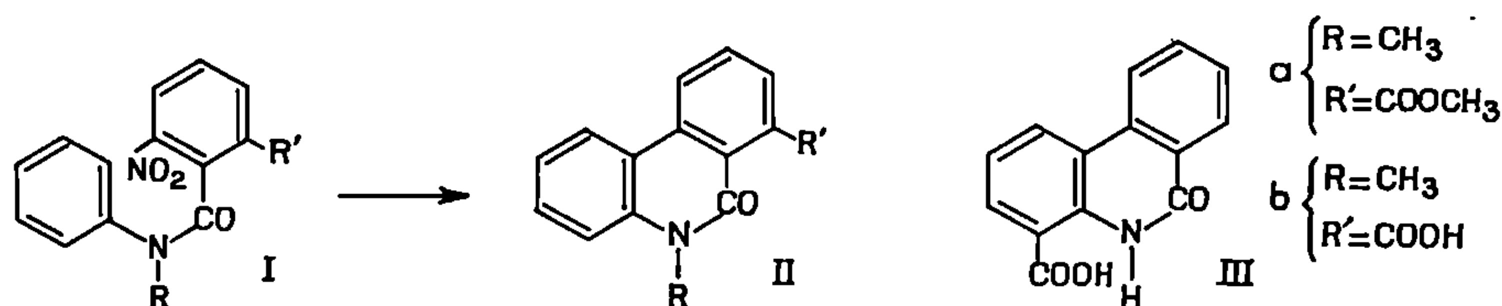
(12) *Voir* R. A. Robinson et R. H. Stokes, *Electrolyte solutions*, 2e éd., Butterworths, Londres, 1959, p. 396.

(*Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S.,*
2 à 8, *rue Henry-Dunant,*
94-*Thiais, Val-de-Marne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Débenzylation de N-benzylphénanthridones ; préparation de l'acide phénanthridone-6 carboxylique-7* [1]. Note [*] de MM. **Albert Resplandy**, **Anastase Michailidis** et **Jean-Paul Brouard**, présentée par M. Roger Heim.

L'acide N-benzylphénanthridone-6 carboxylique-7 obtenu par le procédé de Pschorr est débenzylé dans l'ammoniac liquide en présence de sodium. Dans ces conditions on n'observe pas d'hydrogénation de l'un des cycles benzéniques, contrairement à ce qu'il se passe avec la N-benzylphénanthridone qui a servi à étudier la réaction et qui donne un dérivé hexahydrogéné lorsqu'on augmente la proportion des réactifs.

Le procédé de Pschorr permet de préparer un grand nombre de phénanthridones diversement substituées à partir d'*o*-nitrobenzanilides (I), par l'intermédiaire des dérivés aminés et diazoïques correspondants. Cependant, afin d'éviter la formation de triazines, il est indispensable que l'azote de l'amide soit totalement substitué; si bien que l'on aboutit systématiquement à des N-alkylphénanthridones (II).

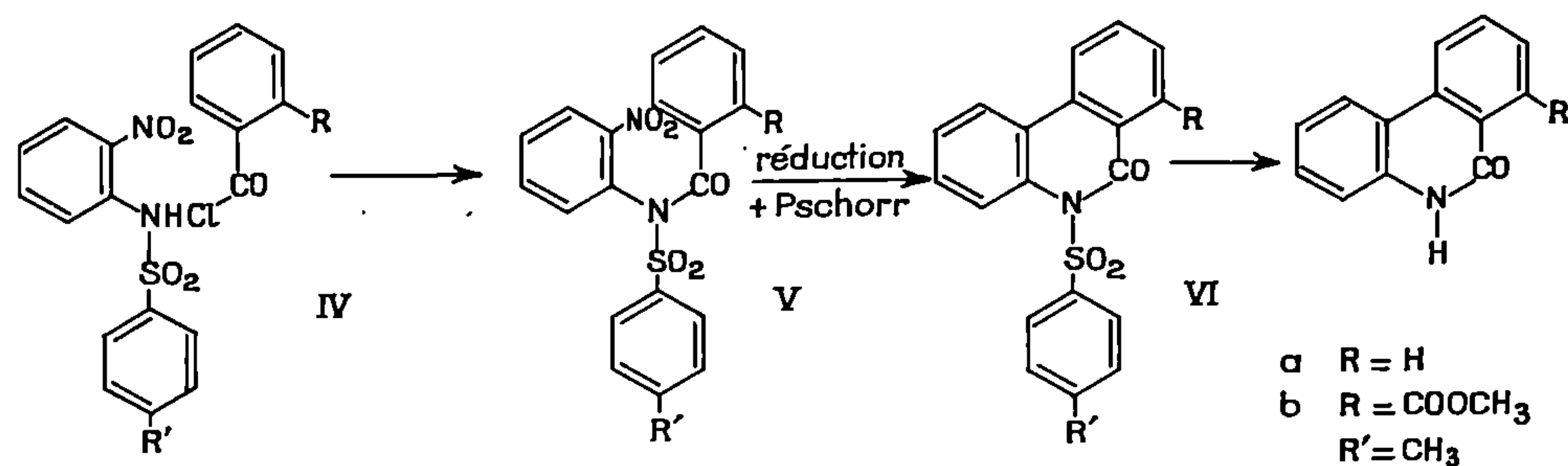


C'est ainsi, qu'en partant de N-méthylcarbométhoxy-2 nitro-6 benzanilide (I *a*), nous avons obtenu la phénanthridone (II *a*), puis l'acide N-méthylphénanthridone-6 carboxylique-7 (II *b*) [10]. Il nous restait à passer à l'homologue « Nor », car nous voulions confronter les propriétés de ce produit à celles de son isomère de position, l'acide phénanthridone-6 carboxylique-4 (III), préparé en traitant selon Schmidt l'acide fluorénone-9 carboxylique-1 par l'acide azothydrique [11].

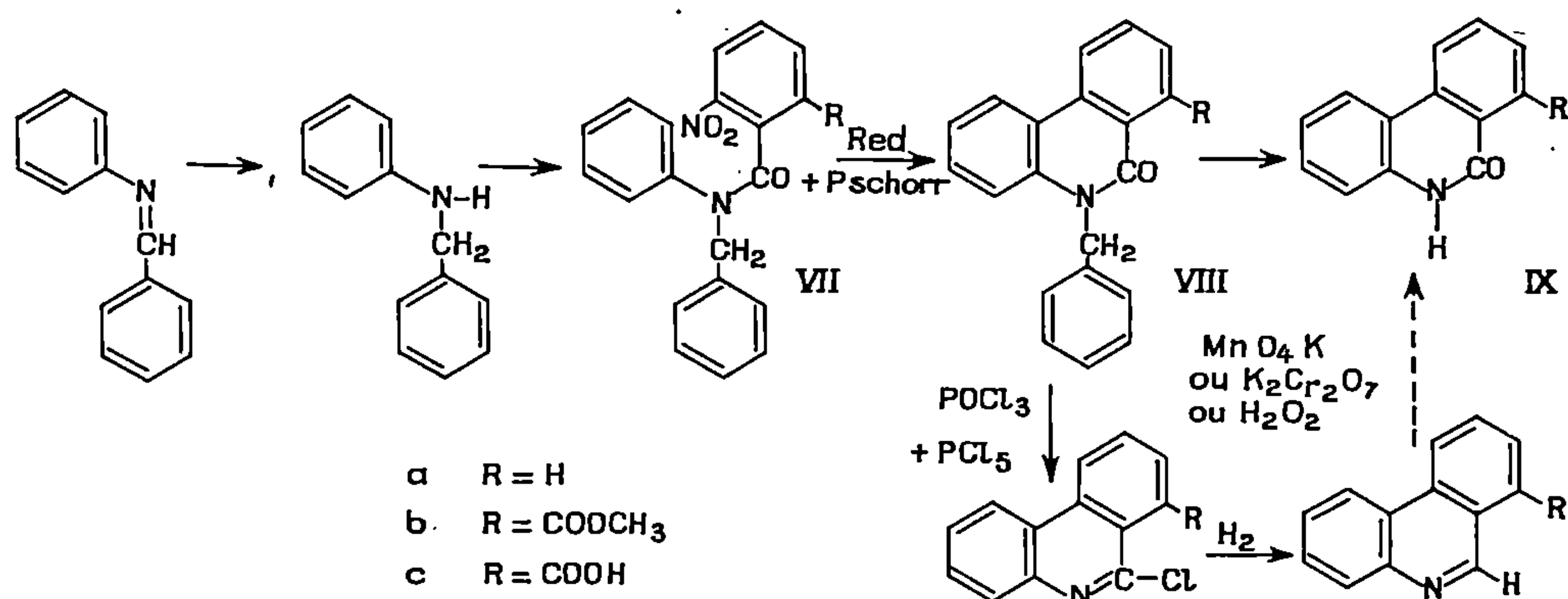
Deux séries de travaux entrepris par d'autres chercheurs nous laissaient envisager la possibilité d'opérer en fixant sur l'azote amidique un substituant, qui pourrait être éliminé après la formation de l'hétérocycle.

Dans la première voie, apparemment la plus directe, il fallait partir de N-arylsulfonylamines *o*-nitrées, suivant la technique de Huppatz et Sasse [6], qui présentait en outre l'avantage de faire appel à des matières premières plus facilement accessibles que l'acide carbométhoxy-2 nitro-6 benzoïque jusqu'ici indispensable. Mais, si la préparation du benzanilide (V*a*) s'effectue sans difficulté, nous n'avons pas réussi à faire réagir le chlorure

de l'acide carbométhoxy-2 benzoïque sur la N-tosyl *o*-nitroaniline pour obtenir (V*b*).



Une deuxième solution aurait consisté à prolonger d'une oxydation suivant des protocoles connus [(3), (4), (5), (6), (12)] les sept étapes ayant permis à Mitsuhashi (6) de préparer des phénanthridines non substituées à l'azote en partant de N-benzylamines, elles-mêmes obtenues par hydrogénation de bases de Schiff. Nous avons voulu gagner deux étapes en réalisant directement la débenzylation.



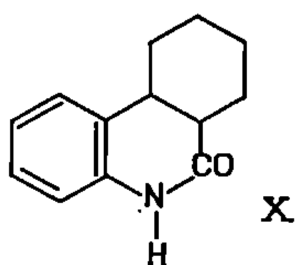
Des N-débenzylations par le sodium dans l'ammoniac liquide ayant donné des résultats satisfaisants, d'une part à Sugasawa et Fujii (13), d'autre part à Julia et coll. (7), nous avons essayé d'adapter ce procédé à notre cas. Notre technique a été mise au point sur la N-benzylphénanthridone dont nous pouvons débenzyler 1 g (environ 0,005 mole) par un traitement de 3 h dans 250 cm^3 d'ammoniac liquide contenant en solution 4 g (environ 0,17 mole) de sodium. Si l'on prolonge la durée de la réaction en augmentant la proportion d'ammoniac et de sodium, il se forme un composé, F 174° répondant à la formule $C_{13}H_{15}NO$ (Analyse : calculé %, C 77,58; H 7,51; N 6,96; trouvé %, C 77,74; H 7,68; N 7,07) qui se transforme en phénanthridone $C_{13}H_9NO$ par chauffage sur charbon palladié.

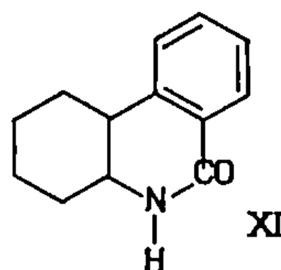
Réciproquement, la phénanthridone traitée par le sodium dans l'ammoniac liquide en grand excès fixe six atomes d'hydrogène et donne le même

composé, F 174°. Le poids moléculaire M = 201 a été vérifié par spectrographie de masse.

Dans le spectre de R.M.N. il ne subsiste plus que 4 protons aromatiques et un massif complexe, correspondant à 10 protons, qui s'étale de 1,1 à $3,5.10^{-6}$.

Le produit F 174° est une hexahydrophénanthridone différente de l'hexahydro-7.8.9.10.6 *a*.10 *a* phénanthridone (X), F 226-228° de Taylor et Strojny ([14]) et des *trans* et *cis* hexahydro-7.8.9.10.6 *a*.10 *a* phénanthridones de Masamune et coll. ([8]), respectivement F 220-221 et 211-212°C. Le produit ne peut donc être que l'hexahydro-1.2.3.4.1 *a*.5 *a* phénanthridone (XI) qu'Albert et coll. ([2]) avait déjà préparé, sans toutefois pouvoir l'identifier, en traitant dans une solution hydroéthanolique alcaline de la phénanthridone par un gros excès d'amalgame de sodium.





Pour aboutir à l'acide phénanthridone-6 carboxylique-7, nous avons préparé le N-benzylcarbométhoxy-2 nitro-6 benzamide (VII *b*), puis l'amine correspondante et, par le procédé de Pschorr, obtenu la N-benzylcarbométhoxy-7 phénanthridone-6 (VIII *b*). Ce dernier produit traité par la soude dans le glycol donne quantitativement l'acide N-benzylphénanthridone-6 carboxylique-7 (VIII *c*), F 250°, $C_{21}H_{15}NO_3$.

Analyse : calculé %, C 76,58; H 4,59; N 4,25; trouvé %, C 76,32; H 4,58; N 4,18.

L'acide ainsi obtenu, traité par le sodium dans l'ammoniac liquide, se débenzyle en acide phénanthridone-6 carboxylique-7 (IX *c*), F 305°C, $C_{14}H_9NO_3$.

Analyse : calculé %, C 70,29; H 3,79; N 5,86; trouvé %, C 70,27; H 3,90; N 6,01.

Le poids moléculaire a été vérifié par spectrographie de masse. La constitution a été confirmée par spectrographie de R.M.N. et par une décarboxylation conduisant à la phénanthridone.

Contrairement à la phénanthridone nous n'avons jamais observé d'hydrogénation de l'un des cycles lorsqu'on opère uniquement avec du sodium et de l'ammoniac. En revanche, si l'on ajoute de l'éthanol il se forme un dérivé hexahydro, F 265°, $C_{14}H_{15}NO_3$.

Analyse : calculé %, C 68,55; H 6,16; N 5,71; trouvé %, C 68,42; H 6,24; N 5,72.

Le poids moléculaire et la constitution ont été respectivement vérifiés par spectrographie de masse et de R.M.N., mais il n'a pas pu être apporté

de preuve formelle quant à l'hydrogénation, hautement probable, du cycle benzénique auquel se rattache l'azote.

La synthèse univoque de l'acide phénanthridone-6 carboxylique-7 apporte une nouvelle confirmation à la constitution de l'acide phénanthridone-6 carboxylique-4, seul autre isomère de position possible que la réaction de Schmidt puisse donner à partir de l'acide fluorénone-9 carboxylique-1 convenablement bloqué [11].

Le point de fusion des deux acides est peu différent, 305 et 298°, mais leur mélange fond au moins 20° plus bas. Les spectres infrarouge sont nettement différents. Les spectres ultraviolets ont même allure générale avec une forte bande non caractéristique vers 240 mμ, mais avec la double absorption spécifique des phénanthridones entre 320 et 350 mμ, qui permet une différenciation sans ambiguïté : pour l'acide phénanthridone-6 carboxylique-7, λ_{max}(éthanol) : 326 et 341 mμ avec $\log \varepsilon = 2{,}87$ et 2,80; pour l'acide phénanthridone-6 carboxylique-4, λ_{max}(éthanol) : 332 et 347 mμ avec $\log \varepsilon = 2{,}91$ et 2,90.

(*) Séance du 4 août 1969.

(1) Travail effectué en coopération avec la D. R. M. E.

(2) A. Albert, D. J. Brown et H. Duewell, *J. Chem. Soc.*, 1948, p. 1284.
(3) H. Gilman et J. Eisch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6379.
(4) H. Gilman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 5479.
(5) E. Hayashi et Y. H. Shizuoka, *Yakugaku Zasshi*, 80, 1960, p. 834 et *C. A.*, 54, 1960, 24597 *f*.
(6) J. L. Huppatz et W. H. F. Sasse, *Austral. J. Chem.*, 16, 1963, p. 417; 17, 1964, p. 1406; 18, p. 206.
(7) M. Julia, Ph. Manoury et J. Igolen, *Comptes rendus*, 251, 1960, p. 394.
(8) T. Masamune, M. Takasugi, H. Suginome et M. Yokoyama, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 681.
(9) K. Mitsuhashi, *J. Pharm. Soc. Japan*, 63, 1943, p. 177 et *C. A.*, 45, 628 *g*.
(10) A. Resplandy et P. Le Roux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4947.
(11) A. Resplandy et P. Le Roux, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4975.
(12) E. Richtie, *J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales*, 78, 1945, p. 173.
(13) S. Sugasawa et T. Fujii, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 6, 1958, p. 587 et *C. A.*, 54, 1960, 14242 *c*.
(14) E. C. Taylor Jr et E. J. Strojny, *J. Amer. Chem. Soc.*, 78, 1956, p. 5104.

(*Laboratoire de Chimie, associé au C. N. R. S.,*
Muséum national d'Histoire naturelle,
63, *rue de Buffon,* 75-*Paris,* 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des solutions : États correspondants dans les solutions d'électrolytes.* Note (*) de M. **Jacques Duclaux**, Membre de l'Académie.

D'après Van't Hoff, une solution est l'analogue d'une vapeur ou d'un gaz, et la pression osmotique est égale à la pression gazeuse. Cette analogie suggère que l'existence d'états correspondants, admise pour les gaz, doit pouvoir l'être aussi pour les solutions. Le cas le plus simple serait celui des solutions non conductrices : mais les chiffres expérimentaux sont insuffisants. Il faut avoir recours aux solutions électrolytiques, dont un beaucoup plus grand nombre ont été étudiées.

La notion d'états correspondants se présentera nécessairement sous une autre forme pour les gaz et pour les solutions. Les mesures sur les gaz ont été faites à des températures très variées, et la définition des états correspondants s'appuie sur les effets de température. Les mesures sur les solutions n'ont en général été faites qu'à une seule température, et la définition doit être modifiée en conséquence.

Nous dirons que deux électrolytes sont dans des états correspondants si leur isotherme est la même, c'est-à-dire si la relation entre le volume (ou la concentration) et la pression est la même.

Si l'on exprime la concentration en termes chimiques, par le nombre de molécules-gramme dans un litre de solution (ou dans un poids donné de solvant) on ne trouve pas d'états correspondants : Chaque substance a son isotherme propre.

Mais pour la théorie de la condensation progressive, qui est très bien vérifiée dans le cas des gaz, le volume qui figure dans l'équation d'état et sur le tracé de l'isotherme n'est pas le volume réel du gaz, mais ce volume diminué du covolume b de Van der Waals. Si donc nous voulons étendre aux solutions la notion d'états correspondants, nous devrons aussi diminuer leur volume d'une certaine quantité b.

Comme nous ne suivons aucune théorie, nous ne savons *a priori* rien sur la valeur de b et le problème se pose ainsi : pouvons-nous, comme avec les gaz, trouver pour chaque électrolyte une valeur de b telle que son isotherme prenne une forme universelle, indépendante de la nature de l'électrolyte ?

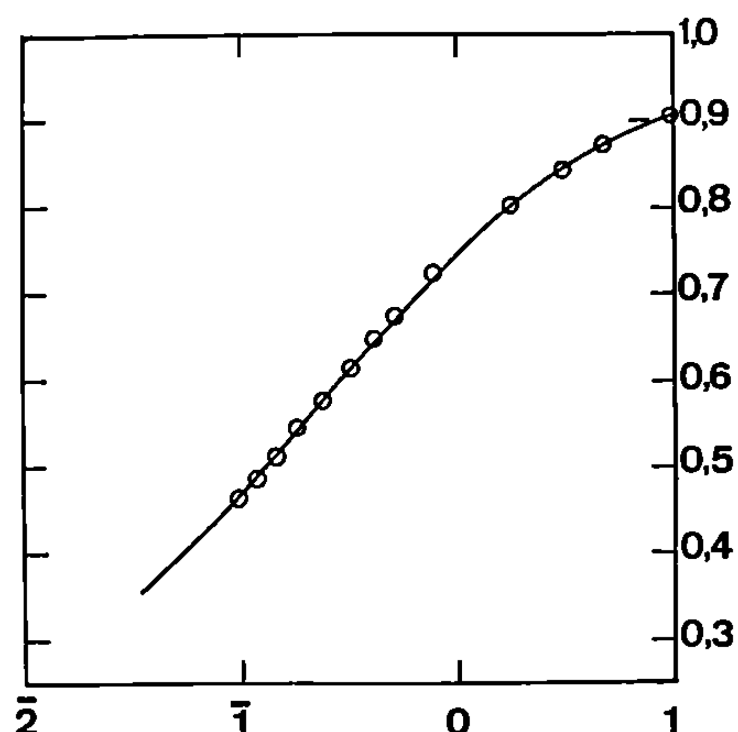
Chacun doit être traité à part, en partant de données purement expérimentales. Le calcul très simple en principe, est assez long et ne peut être

fait pour toutes les solutions. Je l'ai fait pour cinq électrolytes, aussi différents que possible les uns des autres :

— le chlorure de sodium;

— l'iodure de potassium, sel très soluble, qui a la propriété particulière de diminuer la viscosité de l'eau;

— le nitrate d'ammonium, sel très soluble, qui produit en se dissolvant dans l'eau un refroidissement particulièrement fort;



Ligne continue : isotherme de NaCl;
les centres des cercles sont des points de l'isotherme de KI.
En abscisses : valeurs de $\log (V - b)$; en ordonnées : $P(V - b)/RT$.

— l'acide perchlorique, très avide d'eau (azéotrope de deuxième espèce) et situé à l'extrémité de la série lyotrope;

— le chlorure de calcium, très soluble et déliquescent.

Les prévisions théoriques ont été entièrement vérifiées pour les quatre premières substances. La figure montre l'isotherme de NaCl et les points expérimentaux donnés par KI. Ces points se placent très exactement sur la courbe, jusqu'aux concentrations moléculaires les plus élevées; soit 3,7 M pour KI et 5 M pour NaCl.

Le résultat est aussi bon pour NaCl et l'acide perchlorique, ou pour NaCl et le nitrate d'ammonium. Les écarts ne dépassent pas les erreurs expérimentales possibles, sauf un très petit nombre qui atteignent 0,5 % en valeur relative. Aux fortes concentrations la concordance est toujours très bonne, tandis que les théories actuellement en faveur donnent invariablement un désaccord croissant avec la concentration.

Un tel accord ne peut être attribué au hasard, et l'existence d'états correspondants est aussi bien établie pour les solutions que pour les gaz. Il faut cependant remarquer que les quatre corps cités sont du type à ions monovalents : il n'y a pas d'états correspondants du même genre entre NaCl et $CaCl_2$, et les deux isothermes sont très différentes.

Pour tracer ces isothermes nous sommes obligés de faire une simplification, en vue d'éliminer une inconnue; nous admettons que la pression osmotique est due uniquement à la fraction ionisée de la molécule. Une discussion, qui ne peut trouver place ici, montre que si cette simplification peut modifier un peu les chiffres, la notion d'états correspondants reste inchangée.

Les valeurs admises pour le covolume *b* sont, en centimètres cubes pour 1 mol-g :

NO_3NH_4	210	KI	370
NaCl	345	ClO_4H	530

Ces nombres, qui sont en rapport évident avec l'hydratation des ions, sont en partie arbitraires. Ici encore nous ne faisons qu'étendre aux solutions ce qu'a appris l'étude des gaz : sous sa forme actuelle la théorie n'impose aucune valeur précise du covolume. Mais tandis que pour les gaz l'incertitude n'est pas grande, elle est notable pour les solutions et on peut par exemple prendre indifféremment, sans que les isothermes cessent de coïncider :

Pour NaCl : 345 et pour KI : 370

ou encore

Pour NaCl : 500 et pour KI : 530.

Si la valeur de *b* est connue pour un électrolyte, la loi des états correspondants permet de la connaître pour tout autre.

Les conséquences de cette loi, et la signification du covolume, ne pourront être déduites que de l'étude d'un beaucoup plus grand nombre de substances. Dès maintenant, on peut prévoir que cette étude entraînera tout au moins une importante modification des théories mathématiques actuelles des électrolytes; de même que l'application aux gaz des mêmes conceptions conduit à l'abandon de la théorie de Van der Waals. Les phénomènes peuvent être beaucoup plus simples que ne le suggèrent ces calculs, puisque nous sommes conduits à admettre qu'il existe une loi de condensation universelle, valable pour toutes les solutions du même type. Des indications plus complètes à ce sujet ont été, ou seront données dans un autre Recueil ([1]).

(*) Séance du 29 septembre 1969.

([1]) J. Duclaux, *J. Chim. phys.* (sous presse).

(*École Pratique des Hautes Études,*
13, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par spectroscopie infrarouge de l'autoassociation et de la complexation à basse température : Tétraméthyl-2.2.4.4 pentanol-3.* Note (*) de M. **Zbigniew Malarski**, présentée par M. Jean Lecomte.

Étude à basse température de la structure fine des fréquences infrarouges ν(OH) du tétraméthyl-2.2.4.4 pentanol-3. Les spectres obtenus montrent que les complexes moléculaires faibles (dioxanne, pyrazine, benzène) peuvent se décomposer quand on passe de la solution au solide; ceci peut être dû à l'état énergétique de l'arrangement du réseau cristallin d'une part, et d'autre part à la formation d'autoassociation plus stable.

Le tétraméthyl-2.2.4.4 pentanol-3 avait déjà été examiné précédemment [(1) à (6)]. L'infrarouge [(1), (4), (6)] et la résonance magnétique nucléaire [(3), (5), (6)] confirment l'isomérie rotationnelle [(4), (5)] et la formation de dimères ouverts [(4), (6)].

Résultats expérimentaux. — Le tétraméthyl-2.2.4.4 pentanol-3 apparaît uniquement sous forme monomère à l'état de vapeur ou de solution diluée dans les solvants neutres. Dans ces conditions, on observe toujours deux bandes nettement distinctes (tableau) à 3 651 (I) et

Tableau.

Fréquences des vibrations de valence (cm^{-1}) ν(OH) *du tétraméthyl-*2.2.4.4 *pentanol-*3 *dans divers solvants.*

	300°K.				80°K.			
État ou solvant.	ν(OH) libre I.	III.	II.	ν(OH) auto-associé ou complexé.	ν(OH) libre (IV).	ν(OH) autoassocié ou complexé.		
Vapeur (*)	3 676	–	3 646	–	–		–	
Liquide (*)	3 656	3 644	3 622	3 523	–		–	
Solide	3 651	3 638	3 621	3 500	3 612	3 522	3 506	(3 480)
						3 464	3 416	3 385
Perfluoro-octane	3 670	–	3 637	3 546	–		–	
Heptane-*n* 0,1 M	3 658	–	3 627	3 538	3 612	(3 520)	3 455	3 395
CCl_4 0,1 M	3 651	–	3 624	3 530	–		–	
CCl_4 4,0 M	3 655	3 643	3 623	3 524	–		–	
Dioxanne 2 M	–	–	–	3 515	–	3 520	3 504	(3 475)
						3 465	3 415	3 385
Pyrazine 2 M	–	–	–	3 435	3 612	3 520	3 505	3 475
						3 455	3 414	3 382
Triéthylamine 1 M	3 655	–	3 624	3 250	–		3 180	

(*) 330-340°K.

3 624 cm^{-1} (II) pour une solution dans CCl_4, ainsi qu'à 3 676 (I) et 3 646 cm^{-1} (II) pour l'état de vapeur. Dans les phases condensées et pour des solutions concentrées dans les solvants neutres, nous avons trouvé une troisième bande (III) vers 3 640 cm^{-1} (tableau et *fig.* 2), qui correspondrait à OH libre.

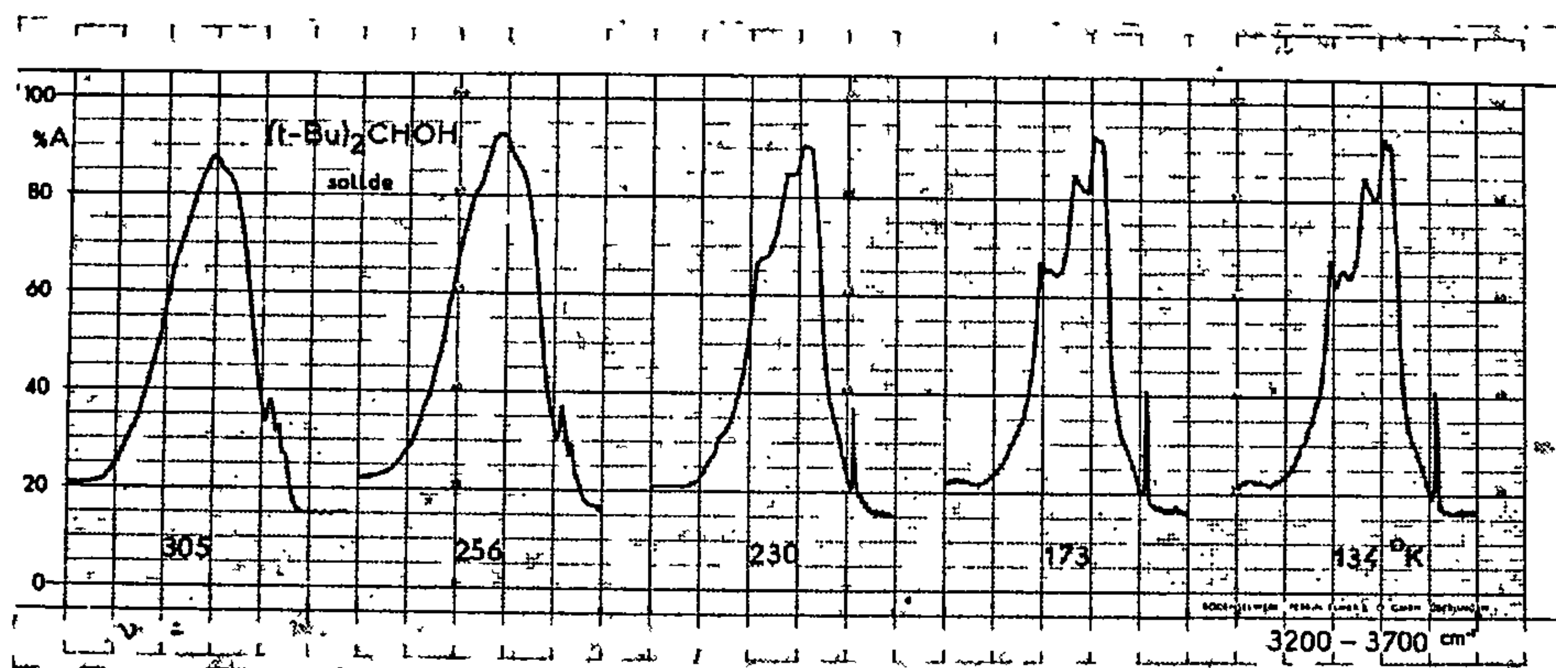


Fig. 1. — Influence de la température sur le spectre infrarouge du tétraméthyl-2.2.4.4 pentanol-3 dans la région 3 200-3 700 cm^{-1}.

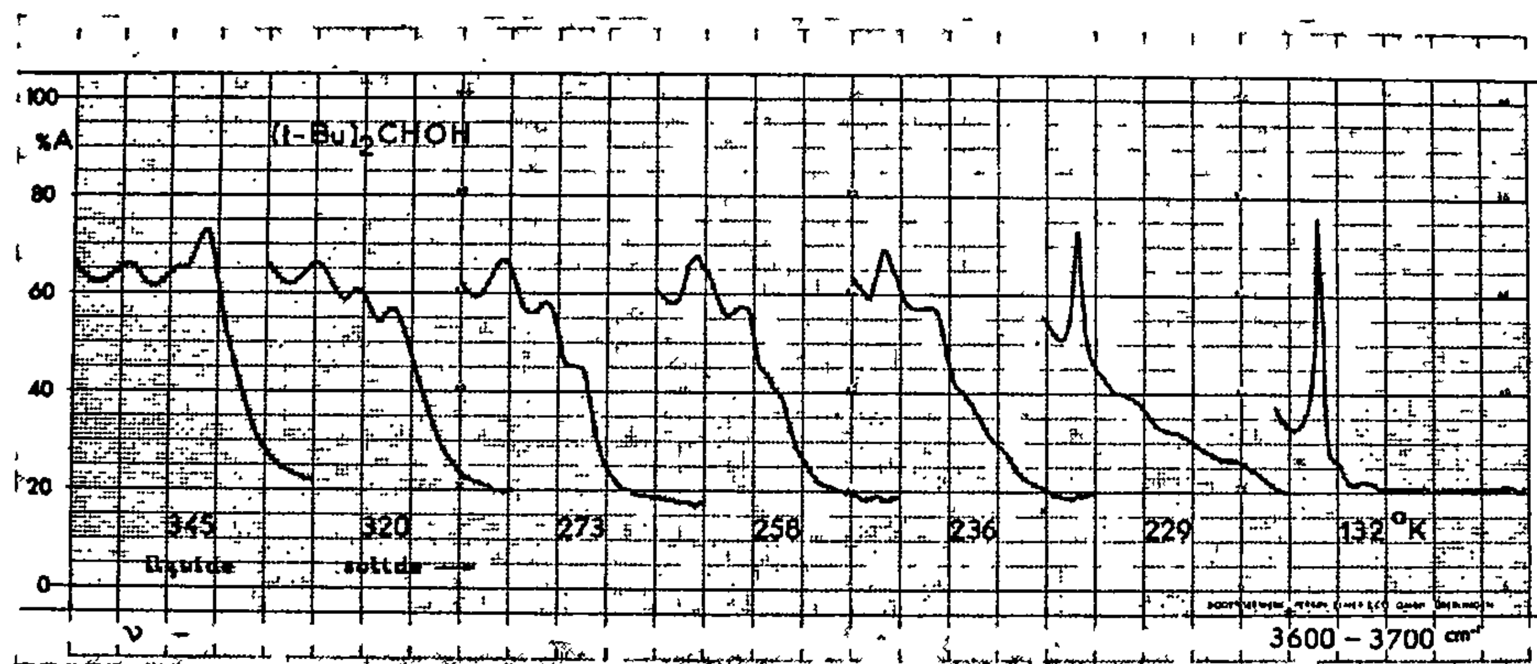


Fig. 2. — Influence de la température sur le spectre infrarouge du tétraméthyl-2.2.4.4 pentanol-3, ν(OH) libre dans la région 3 600-3 700 cm^{-1}.

Dans les mêmes conditions, il apparaît une bande de dimère entre 3 500 et 3 550 cm^{-1}. Nous avons observé un effet macroscopique de la constante diélectrique du milieu sur la fréquence de deux formes monomère ou dimère (tableau) : ceci confirme que les dimères en solutions sont ouverts [([5]), ([6]), ([7])].

A l'état solide, et à température ambiante, les monomères sont en « équilibre » avec des dimères. Quand la température décroît (*fig.* 1 et 2), les formes (I) et (III) disparaissent. Cet effet est inversable. Vers 230°K

un changement de phase modifie brusquement les spectres infrarouges : la bande (II) s'affine et se déplace vers 3 612 cm^{-1} ; en même temps, une structure fine de la bande des dimères apparaît.

Dans les solvants neutres (CCl_4, heptane-*n*), l'abaissement de température déplace l'équilibre dans le sens monomère-dimère; au-dessus du

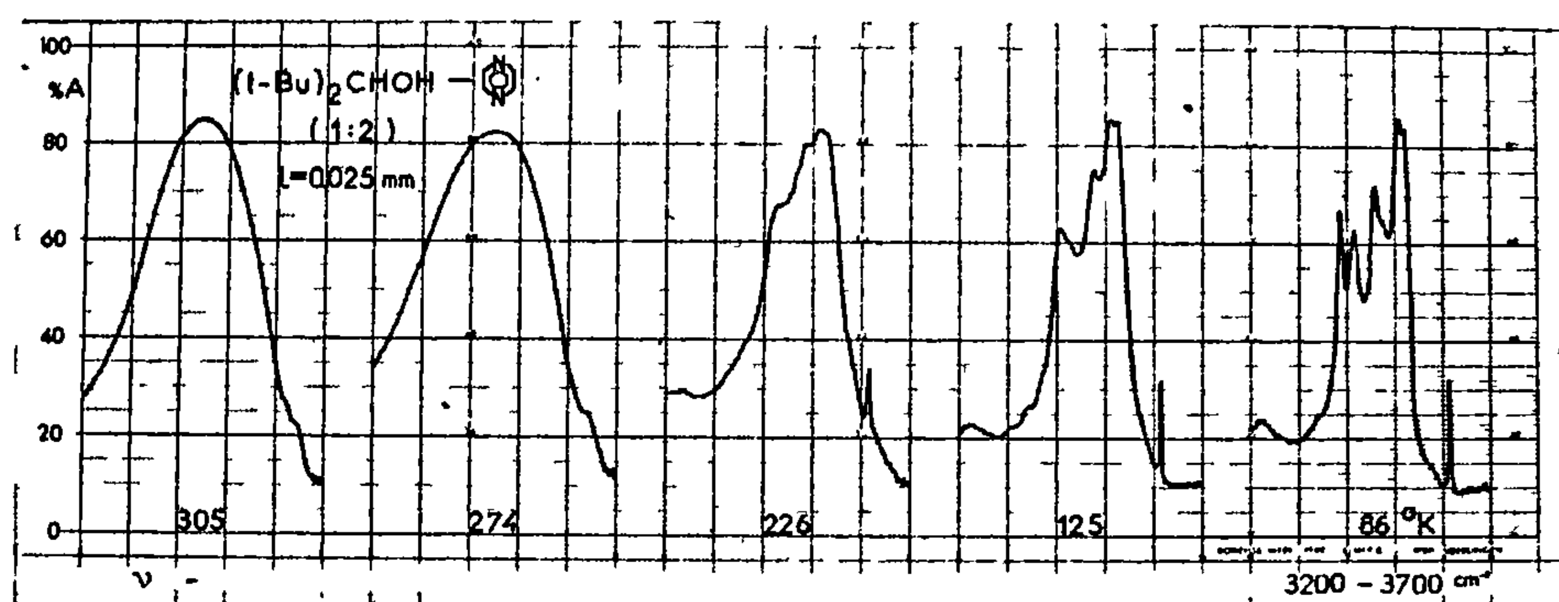


Fig. 3.

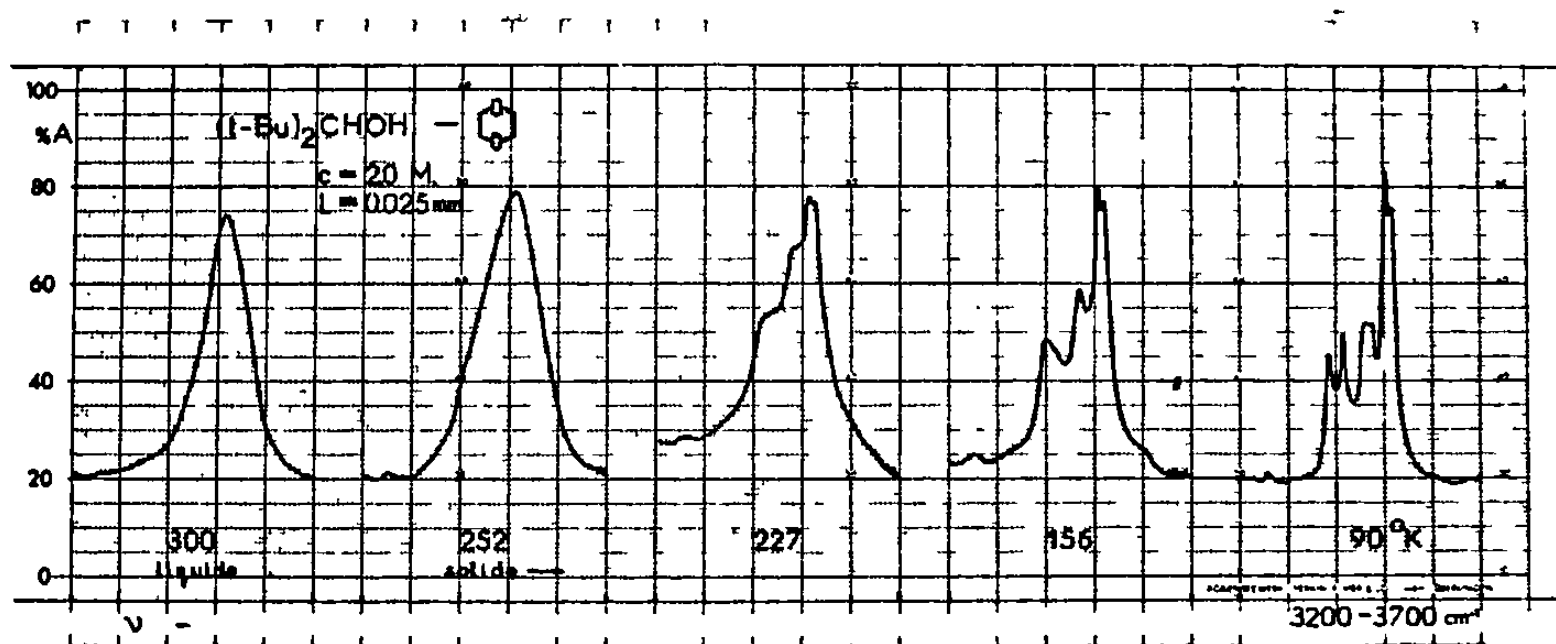


Fig. 4.

Fig. 3 et 4. — Influence de la température sur les spectres infrarouges des complexes du tétraméthyl-2.2.4.4 pentanol-3 avec la pyrazine (*fig.* 3) ou le dioxanne (*fig.* 4) dans la région 3 200-3 700 cm^{-1}.

point de congélation de la solution, le spectre est comparable à celui du liquide pur, et au-dessous, à celui du solide à température analogue. D'ailleurs, l'influence des solvants peut ressortir par des déplacements des fréquences, et des changements des rapports des intensités des comportants dans une structure des dimères à basse température.

Pour les solutions dans des solvants accepteurs de protons, le tétraméthyl-2.2.4.4 pentanol-3 forme des complexes moléculaires; lors de l'abaissement de température, au changement de phase (solution liquide-

solide), il y a souvent décomposition partielle ou totale du complexe ([7]) en faveur de l'autoassociation (*fig.* 3 et 4). Ceci a lieu dans le cas des complexes avec la pyrazine ou le dioxanne. Cependant le complexe avec la triéthylamine reste stable à l'état solide et à basse température.

L'interprétation des résultats expérimentaux sera présentée dans une prochaine publication.

(*) Séance du 8 septembre 1969.

(1) J. S. Cook et J. R. Reece, *Australian J. Chem.*, 14, 1961, p. 211.
(2) C. Lussan, *J. Chim. Phys.*, 1963, p. 1100.
(3) B. Lemanceau, C. Lussan, N. Souty et J. Biais, *J. Chim. Phys.*, 1964, p. 195.
(4) J. D. Santos, R. Pineau et M. L. Josien, *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 628.
(5) L. K. Patterson et R. M. Hammaker, *J. Phys. Chem.*, 70, 1966, p. 3745.
(6) L. K. Patterson et R. M. Hammaker, *Spectrochim. Acta*, 23 A, 1967, p. 2333.
(7) Z. Malarski (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Université de Wroclaw,
Pologne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la réaction du potassium avec le carbone vitreux.* Note (*) de MM. **Bernard Carton** et **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude thermogravimétrique et cristallographique de la sorption du potassium par des carbones durs du type « vitreux » montre que ceux-ci retiennent une partie du métal alcalin sous forme de composés d'insertion.

N. Platzer ([1]) a montré que les diverses variétés de carbones sont capables de fixer des quantités de potassium du même ordre de grandeur que celles retenues par le graphite. On admet généralement avec cet auteur que le métal alcalin forme avec les carbones graphitables des composés d'insertion comparables à ceux du graphite. Nous avons vérifié sur des cokes de pétrole l'existence de composés du premier et du deuxième stade dont les distances interplanaires sont proches de celles mesurées sur les composés correspondants du graphite.

On admet également que les carbones durs ou non graphitables ne forment pas de composés d'insertion mais retiennent le potassium par adsorption dans la texture poreuse. Toutefois on n'a pas, à notre connaissance, cherché à relier les quantités de métal fixées à la surface spécifique et au volume poreux de ces carbones.

Pour effectuer cette comparaison, nous avons déterminé par la méthode thermogravimétrique déjà utilisée pour le graphite ([2]), les isothermes de sorption et de désorption du potassium par des échantillons de carbones vitreux dont la texture poreuse avait été au préalable étudiée par la méthode de diffusion centrale des rayons X ([8]). Nous avons choisi des échantillons commercialisés ([7]) qui ont l'avantage d'être accessibles à d'autres chercheurs. Les mesures de diffusion ont été effectuées par R. Perret ([3]).

Traités par le potassium liquide ces carbones se désintègrent de façon explosive en donnant naissance à des produits mordorés ou bleu acier d'aspect comparable aux composés obtenus avec les carbones tendres.

Le comportement du potassium diffère donc beaucoup de celui du sodium qui est absorbé sans variations dimensionnelles et sans changement de couleur ([4]).

D'autre part, les courbes isothermes obtenues (*fig.* 1) montrent que la prise de poids à la saturation est importante : elle est de 34,3 % pour le V 10 et de 33 % pour le V 25. Les courbes ont l'allure de l'isotherme de Langmuir (type I BET). Si on applique la méthode de la transformée BET on détermine des surfaces spécifiques notablement plus grandes que celles mesurées par diffusion qui sont de 545 m^2/g pour le V 10 et 465 m^2/g pour le V 25.

Ainsi, les surfaces spécifiques calculées seraient respectivement de 830 et 655 m^2/g dans l'hypothèse d'une disposition hexagonale compacte

des atomes adsorbés, et de 780 et 615 m²/g dans le cas d'une disposition de type « octale » analogue à celle que l'on trouve dans KC_8.

De même, le volume de potassium fixé est plus grand que celui qui correspondrait au remplissage complet de la porosité : pour une masse

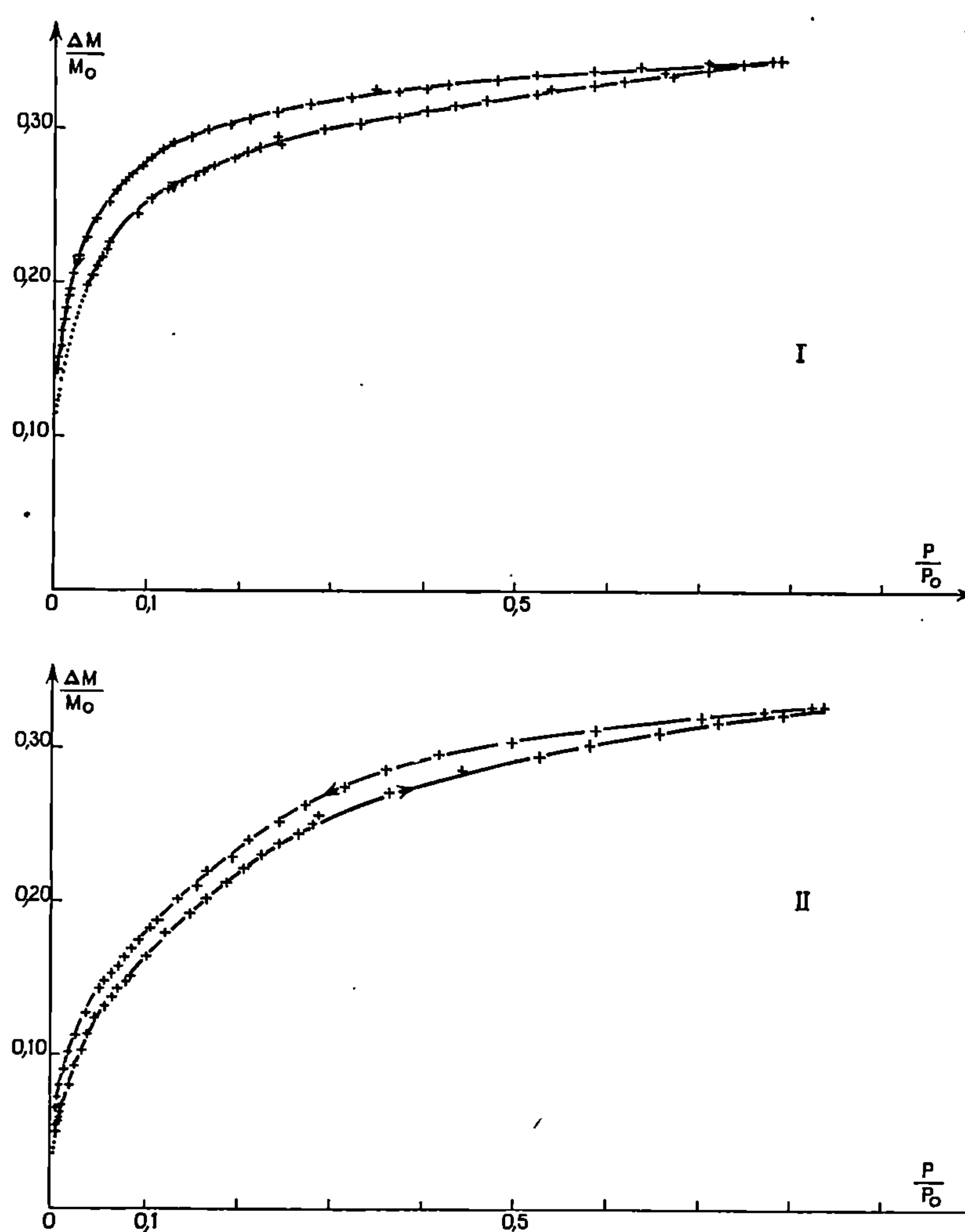


Fig. 1.

Isothermes 600°C de sorption-désorption du potassium par les carbones vitreux V 10 (courbe I) et V 25 (courbe II).

volumique du potassium liquide égale à 0,7 g/cm³ à 600°C, le remplissage des pores correspond à un gain de poids de 8,4 % pour le V 10 (porosité 17,6 %) de 14 % pour le V 25 (porosité 28,8 %).

Ces observations et celles faites précédemment au sujet des variations dimensionnelles et du changement de coloration des carbones lors de la sorption du métal alcalin, donnent à penser que celle-ci se fait, au moins partiellement, par insertion entre les feuillets carbonés.

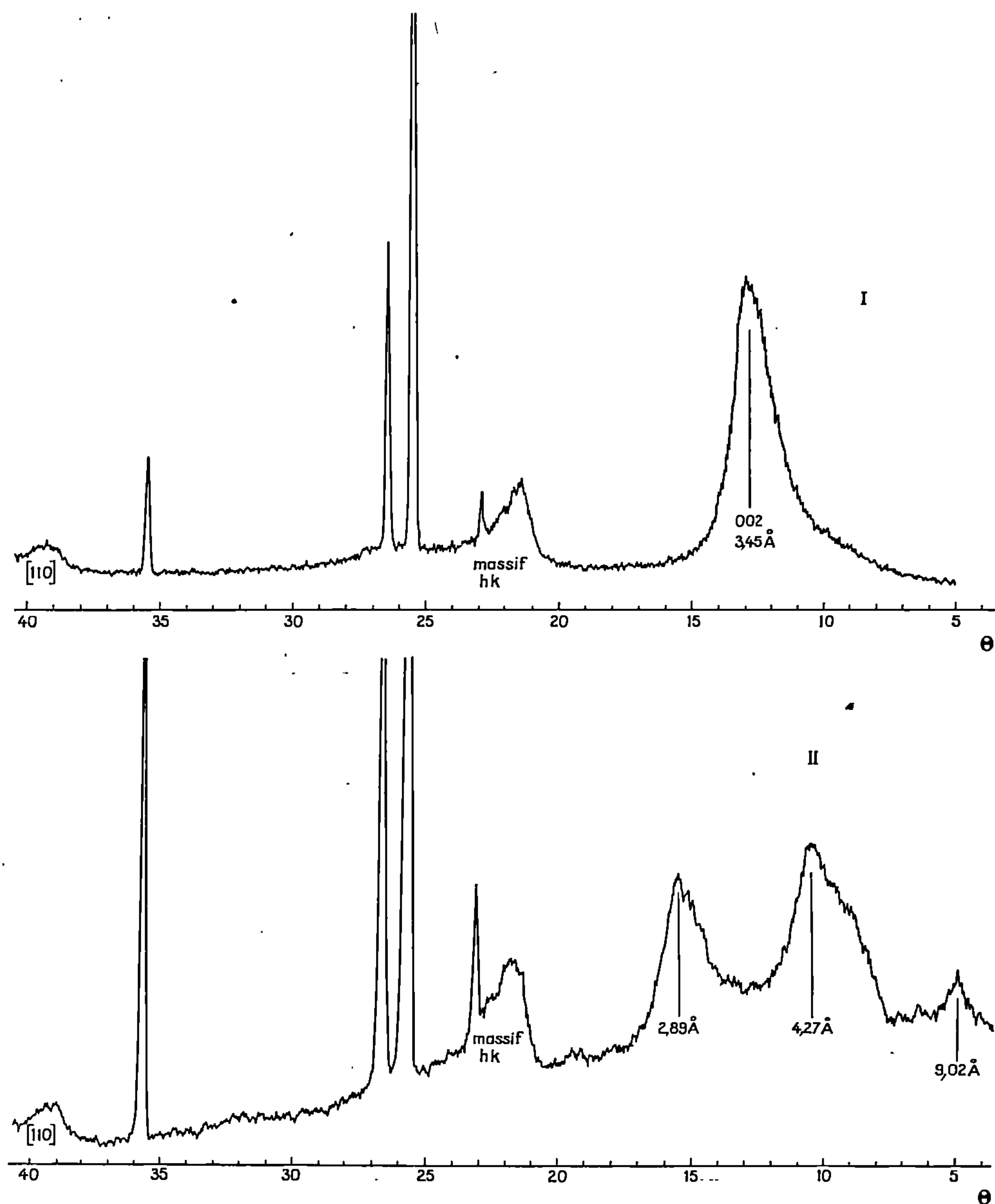


Fig. 2.

Diffractogrammes du carbone vitreux V 25 (courbe I) et de son produit de réaction avec le potassium (courbe II). (Radiation K_α du cuivre; intensités en unités arbitraires.)

L'étude radiocristallographique confirme cette hypothèse : la figure 2 représente le diffractogramme d'un produit préparé à partir de V 25, sous une pression relative de vapeur de potassium égale 10^{-2} environ. Les réflexions observées, correspondant à des distances réticulaires de 9,02, 4,27 et 2,89 Å pour une valeur inchangée de la position de l'anneau (110) et du massif (*h*K) conduisent à admettre la présence d'un composé du deuxième stade (les raies fines sont dues à la fenêtre de beryllium de la

cellule). Le diffractogramme du V 10 est tout à fait comparable à celui du V 25 (distances réticulaires 9,11, 4,77 et 2,99 Å).

Nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par Halpin et Jenkins (5) sur un carbone vitreux de caractéristiques non précisées, et par Herinckx, Perret et Ruland (6) sur des fibres de carbone.

Nous étudions actuellement l'action du potassium sur d'autres variétés de carbones durs et nous nous attachons à préciser les corrélations entre l'adsortion et l'insertion.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) N. PLATZER, *Thèse*, Paris, 1960.

(2) B. CARTON et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 959.

(3) R. PERRET et W. RULAND, E. R. A. Union Carbide, Bruxelles, Communication privée.

(4) A. MÉTROT et A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 883-886 et *J. Chim. Phys.*, n° spécial, 1969, p. 71-79.

(5) M. K. HALPIN et G. M. JENKINS, *Nature*, 218, n° 5145, 1968, p. 950.

(6) C. HERINCKX, R. PERRET et W. RULAND, *Nature*, 220, n° 5162, 1969, p. 63-64.

(7) Carbones V 10 et V 25 de la Société « Carbone Lorraine ».

(8) B. CARTON, Doctorat de Spécialité, Nancy, 1969.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée,*
associé au C. N. R. S. n° 26,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

THERMOCHIMIE. — *Étude thermocinétique de la saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse en milieu alcoolique.* Note (*) de M. **Claude Zahra** et Mlle **Lucienne Lagarde**, transmise par M. Albert Tian.

Le microcalorimètre Tian-Calvet, employé comme oscillographe, permet de suivre la cinétique des réactions lentes, de déterminer la constante de vitesse, l'ordre de ces réactions et d'en mesurer l'enthalpie avec une très bonne précision.
Nos mesures ont porté sur la saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse. Réalisées à différentes températures, elles nous ont permis d'évaluer l'énergie et l'entropie d'activation de cette réaction. Nous les avons trouvées respectivement égales à 15,2 kcal.mole^{-1} et — 21,2 cal.degré$^{-1}$.

Au cours d'un précédent travail [(1), (2)], nous avons étudié la cinétique de saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans l'alcool éthylique. Le déroulement de la réaction était suivi par l'enregistrement continu de la décroissance conductimétrique de la solution tandis que l'effet thermique était mesuré séparément. L'intégration du thermogramme entre deux instants et la connaissance de la cinétique du phénomène permettaient de déterminer l'enthalpie de la réaction considérée. Dans le but de simplifier cette étude, nous avons tenté d'effectuer ces mesures par le seul enregistrement du thermogramme.

Principe de la méthode. — Le microcalorimètre à compensation par effet Peltier et Joule de A. Tian (3), modifié et perfectionné par E. Calvet [(4), (5)], est un instrument de choix pour l'étude cinétique des phénomènes lents. De nombreux travaux, depuis la thèse de E. Calvet (6), ont traité d'études thermocinétiques. Toutefois, dans le but d'appliquer la méthode à des effets relativement rapides, les auteurs [(7) à (10)] ont généralement cherché à corriger les thermogrammes (représentant les déviations galvanométriques Δ en fonction du temps) pour pouvoir en déduire la puissance thermique libérée dont l'expression est donnée par l'équation fondamentale de A. Tian (11) :

$$W = f(t) = \frac{p}{g}\Delta + \frac{\mu}{g}\frac{d\Delta}{dt}.$$

Lorsque la cinétique est lente, si l'on se place dans des conditions telles que les corrections soient négligeables, la courbe directement enregistrée peut alors être assimilée à celle qui représente la thermocinétique du phénomène.

Dans le cas d'étude de réactions en solution, si les effets thermiques initiaux dus au mélange et à la dilution des réactifs sont complètement dissipés, la chaleur Q dégagée est proportionnelle à la quantité x de produit transformé; par suite, la puissance thermique à un instant donné $W = dQ/dt$

est directement proportionnelle à la vitesse v de la réaction, la constante de proportionnalité étant l'enthalpie ΔH de cette réaction : $W = v \Delta H$.

Il y a lieu toutefois de noter que l'enthalpie de la réaction en solution n'est pas, dans ce cas, dépouillée des chaleurs de dilution dues à la disparition des produits réagissants ou à l'apparition des produits formés. Mais on peut admettre en première approximation qu'aux concentrations atteintes dans l'intervalle utilisé pour les mesures, ces effets, bien que non négligeables pour certains, ne perturbent pas la cinétique du phénomène étudié.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Dans le but de tester cette technique, nous avons repris nos mesures de saponification de l'acétate d'éthyle par la potasse dans les conditions expérimentales précédemment utilisées [(1). (2)], c'est-à-dire à la température de 25°C, dans de l'éthanol à 95 % et à une concentration de 0,100 mole.l^{-1} pour chacun des réactifs.

L'emploi de cellules particulières nous a permis de mener conjointement dans le microcalorimètre lui-même les mesures conductimétriques et thermocinétiques.

Afin de tenir compte des impératifs soulignés ci-dessus, les thermogrammes ont été exploités dans la zone comprise approximativement entre 80 et 90 % de saponification. L'effet thermique obtenu est alors suffisamment faible pour que nous puissions utiliser la plus grande sensibilité du microcalorimètre; les élongations sont de ce fait mesurées avec la meilleure précision relative.

RÉSULTATS. — L'étude thermocinétique nous a conduit aux résultats suivants :

— constante de vitesse : $k = 10{,}8$ l.mole^{-1}.h^{-1};

— enthalpie : $\Delta H = -8\,800$ cal.mole^{-1}.

Ces deux résultats sont donnés à 1 % près. Ils sont identiques, à la précision des mesures près, à ceux que l'on obtient par la combinaison conductimétrie-intégration du thermogramme, que l'étude conductimétrique soit faite indépendamment [(1), (2)] ou directement dans le microcalorimètre.

La méthode convient donc parfaitement à l'étude de la réaction de saponification. Elle nous a alors permis de déterminer ces constantes à différentes températures. Les résultats trouvés ont été les suivants :

t (°C).	k (l.mole^{-1}.h^{-1}).	ΔH (cal.mole^{-1}).
20	7,0	—8 800
25	10,8	—8 750
30	16,5	—8 750

La règle empirique qui dit que la constante de vitesse k double pour une augmentation de température de 10°C est assez bien respectée : la valeur du coefficient de température est $\theta = k_{T+10}/k_T = 2{,}35$.

D'autre part, l'équation d'Arrhénius donnant la constante de vitesse en fonction de la température permet de calculer l'énergie d'activation E et le facteur de fréquence A :

$$\log k = -\frac{E}{2,303 R}\frac{1}{T} + \log A.$$

Les points expérimentaux sont alignés et la méthode graphique ou l'ajustement de cette droite par la méthode des moindres carrés donne comme équation la plus probable :

$$y = \log k = -3,316.10^3 \frac{1}{T} + 12,158,$$

d'où l'on tire

$$E = 15,2 \text{ kcal.mole}^{-1},$$
$$A = 1,45.10^{12} \text{ l.mole}^{-1}.\text{h}^{-1}.$$

La théorie du complexe activé permet également d'atteindre l'entropie d'activation de la réaction. La valeur trouvée est

$$\Delta S^{\neq} = -21,2 \text{ cal.degré}^{-1}.$$

Conclusion. — La méthode proposée, que nous avons appliquée à la saponification de l'acétate d'éthyle, présente l'avantage d'être rapide et précise : elle permet, par le simple enregistrement d'un thermogramme, de déterminer les paramètres cinétiques d'une réaction sans qu'il soit nécessaire de connaître les variations de concentration des réactifs, de déduire l'enthalpie de cette réaction sans nécessiter l'intégration des courbes, et de se placer dans les conditions optimales d'utilisation du microcalorimètre.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) C. Zahra et L. Lagarde, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 940.
(2) C. Zahra et L. Lagarde, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1969, p. 1092-1097.
(3) A. Tian, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 33, n° 4, 1923, p. 427.
(4) E. Calvet et H. Prat, *Microcalorimétrie. Applications physicochimiques et biologiques*, Masson, Paris, 1956.
(5) E. Calvet et H. Prat, *Récents progrès en calorimétrie*, Dunod, Paris, 1958.
(6) E. Calvet, *Mesures thermochimiques directes en chimie organique. Vitesse et chaleur de saponification des amides* (*Thèse*, Paris, 1932).
(7) G. Laville, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1060.
(8) G. Laville, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1195.
(9) F. M. Camia, *Revue de l'Inst. Fr. des combustibles et de l'énergie*, 1, 1963, p. 703.
(10) J. C. Garrigues, *Thèse*, Marseille, 1967.
(11) A. Tian, *J. Chim. Phys.*, 30, 1933, p. 665.

(*Laboratoire de Chimie Minérale B,*
Faculté des Sciences,
13-*Marseille Saint-Jérôme,*
Bouches-du-Rhône.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence du potentiel de dépôt cathodique sur l'électro-dissolution anodique du noir de palladium.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Chevillot**, Mme **Charlotte Hinnen**, MM. **Claude Koehler** et **Alain Rousseau**, présentée par M. Georges Champetier.

Au cours de l'étude de certaines propriétés physicochimiques du noir de palladium, on a été amené à examiner l'influence du potentiel auquel est effectué un dépôt de noir de palladium par réduction cathodique d'une solution acide de chlorure de palladium. On a utilisé la méthode de chronoampérométrie à variation linéaire de potentiel sous atmosphère d'azote. Les résultats expérimentaux montrent une influence de la concentration de la solution en ions chlorures sur les processus de dissolution anodique.

Il apparaît sur les différentes figures :

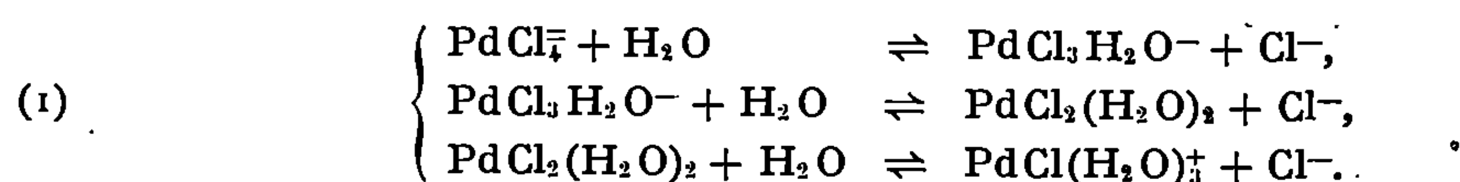
— que le noir déposé sans réduction concomitante des ions H^+ (potentiel de dépôt moins cathodique) se dissout à un potentiel moins anodique que le noir déposé avec réduction concomitante des ions H^+ (potentiel de dépôt plus cathodique) pour une même quantité de noir formé et une même concentration en ions Cl^- de la solution (*fig.* 1 *a*);

— que l'augmentation de la masse déposée a pour effet de déplacer la courbe de dissolution vers les potentiels plus anodiques (*fig.* 1 *a*);

— que la superposition de noirs déposés successivement dans la zone de réduction la plus cathodique, puis dans celle la moins cathodique entraîne la présence d'un maximum supplémentaire sur la courbe anodique; ce maximum, en rapport avec la quantité du deuxième dépôt, disparaît lorsque l'ordre de succession des dépôts est inversé; l'ensemble de la courbe est alors déplacé vers les potentiels plus anodiques (*fig.* 2 *a*);

— que l'agitation de la solution n'a surtout d'influence sur les courbes qu'aux faibles concentrations en ions Cl^- pour lesquelles les effets précédents sont par ailleurs notablement effacés (*fig.* 1 *b*).

Les ions Cl^- interviennent fondamentalement dans le processus de dissolution anodique, celui-ci faisant intervenir une série de complexes formés à partir de l'ion Pd^{2+} et des ligands Cl^- ou H_2O selon les équilibres chimiques superficiels [1] :



$$(1)\quad \left\{\begin{array}{lcl} PdCl_4^{=} + H_2O & \rightleftharpoons & PdCl_3H_2O^- + Cl^-, \\ PdCl_3H_2O^- + H_2O & \rightleftharpoons & PdCl_2(H_2O)_2 + Cl^-, \\ PdCl_2(H_2O)_2 + H_2O & \rightleftharpoons & PdCl(H_2O)_3^+ + Cl^-. \end{array}\right.$$

Les résultats expérimentaux peuvent s'interpréter en admettant que le processus de dissolution anodique s'effectue à partir d'une étape d'activation superficielle constituée d'une adsorption d'ions Cl^-, compétitive

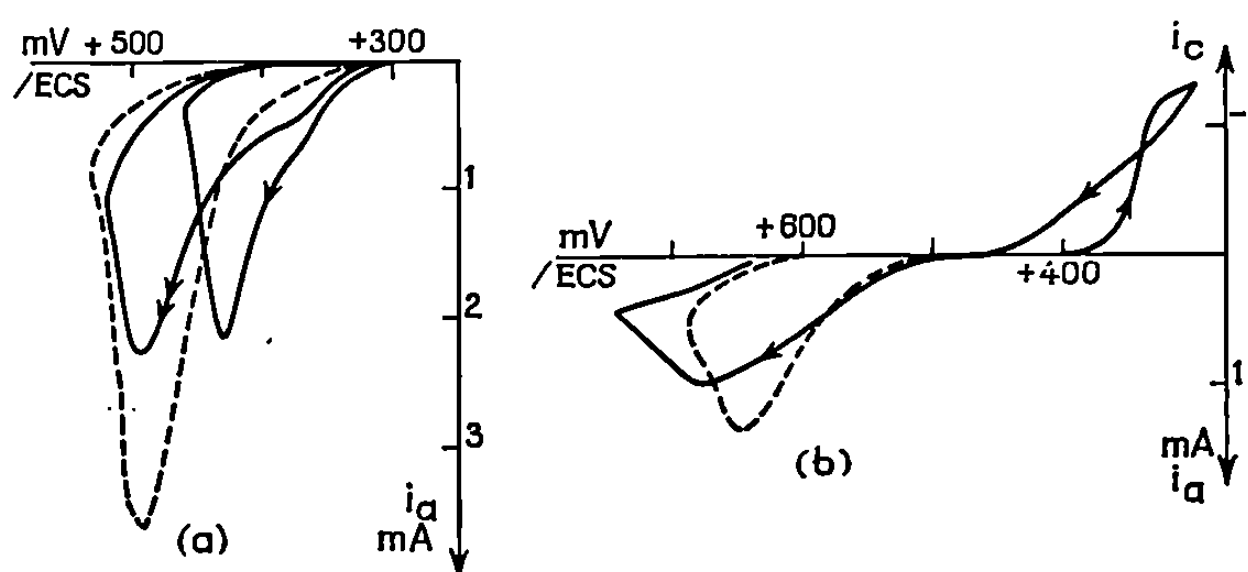


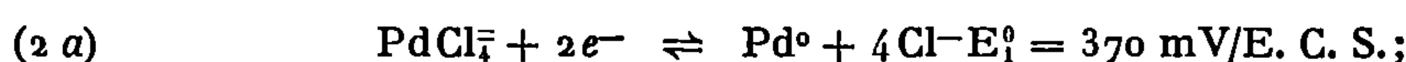
Fig. 1 *a*. — Oxydation anodique de noirs de palladium selon le potentiel et la quantité du dépôt : 1 mn à 0 mV (→); 1 mn à — 150 mV (→→); 4 mn à 0 mV (———); vitesse de balayage : 3 mV.s^{-1}; [Cl$^-$] = 1 N; $PdCl_2$, 1 %; $E_{repos} \simeq + 300$ mV (réf. E. C. S.).

Fig. 1 *b*. — Influence de l'agitation pour une solution faiblement concentrée en ions Cl$^-$: sans agitation (→); avec agitation (———); [Cl$^-$] = 0,1 N; $PdCl_2$, 1 %; vitesse de balayage : 3 mV.s^{-1}; $E_{repos} \simeq + 450$ mV (réf. E. C. S.).

à l'adsorption de molécules d'eau à la surface du noir [([1]) à ([5])]. Cette adsorption a pour effet d'engager les atomes de palladium dans des structures intermédiaires liées aux complexes précédents.

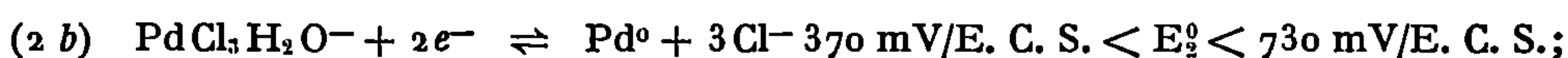
En effet, les potentiels de dissolution anodique varient selon la concentration en ions Cl$^-$ car les divers complexes chloro-aquo-palladium mis en jeu forment des couples redox énergétiques différents [([2]), ([6])] :

— pour une forte concentration en ions Cl$^-$, le déplacement des équilibres (1) vers la gauche conduit à



(2 *a*) $PdCl_4^{=} + 2e^- \rightleftharpoons Pd^0 + 4Cl^- E_1^0 = 370$ mV/E. C. S.;

— pour une concentration intermédiaire, on a une réaction intermédiaire du type



(2 *b*) $PdCl_3H_2O^- + 2e^- \rightleftharpoons Pd^0 + 3Cl^-$ 370 mV/E. C. S. $< E_2^0 <$ 730 mV/E. C. S.;

— pour une très faible concentration en ions Cl$^-$, le déplacement des équilibres vers la droite conduit à



(2 *c*) $Pd^{2+}_{aq} + 2e^- \rightleftharpoons Pd^0 + xH_2O$, $E_3^0 = 730$ mV/E. C. S.

La réaction d'électrodissolution s'effectue selon les réactions précédentes proportionnellement aux concentrations des divers complexes à la surface de l'électrode.

Au début de la réaction, les équilibres (1) sont réalisés à la surface de l'électrode et la concentration superficielle de ces complexes est déterminée par la concentration en ions Cl$^-$ de la solution et les valeurs des constantes des équilibres (1). Le potentiel d'équilibre E par rapport auquel

est appliquée la surtension de réaction électrochimique est tel que l'on ait

$$E = E_1^0 + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{[PdCl_4^{=}]}{[Cl^-]^4} = E_2^0 + \frac{RT}{2F} \operatorname{Log} \frac{[PdCl_3H_2O^-]}{[Cl^-]^3 [H_2O]} = \ldots \tag{3}$$

Au cours de l'électrodissolution, la surtension est mesurée par rapport au même potentiel d'équilibre aussi longtemps que les équilibres superficiels ne sont pas déplacés du fait de la réaction.

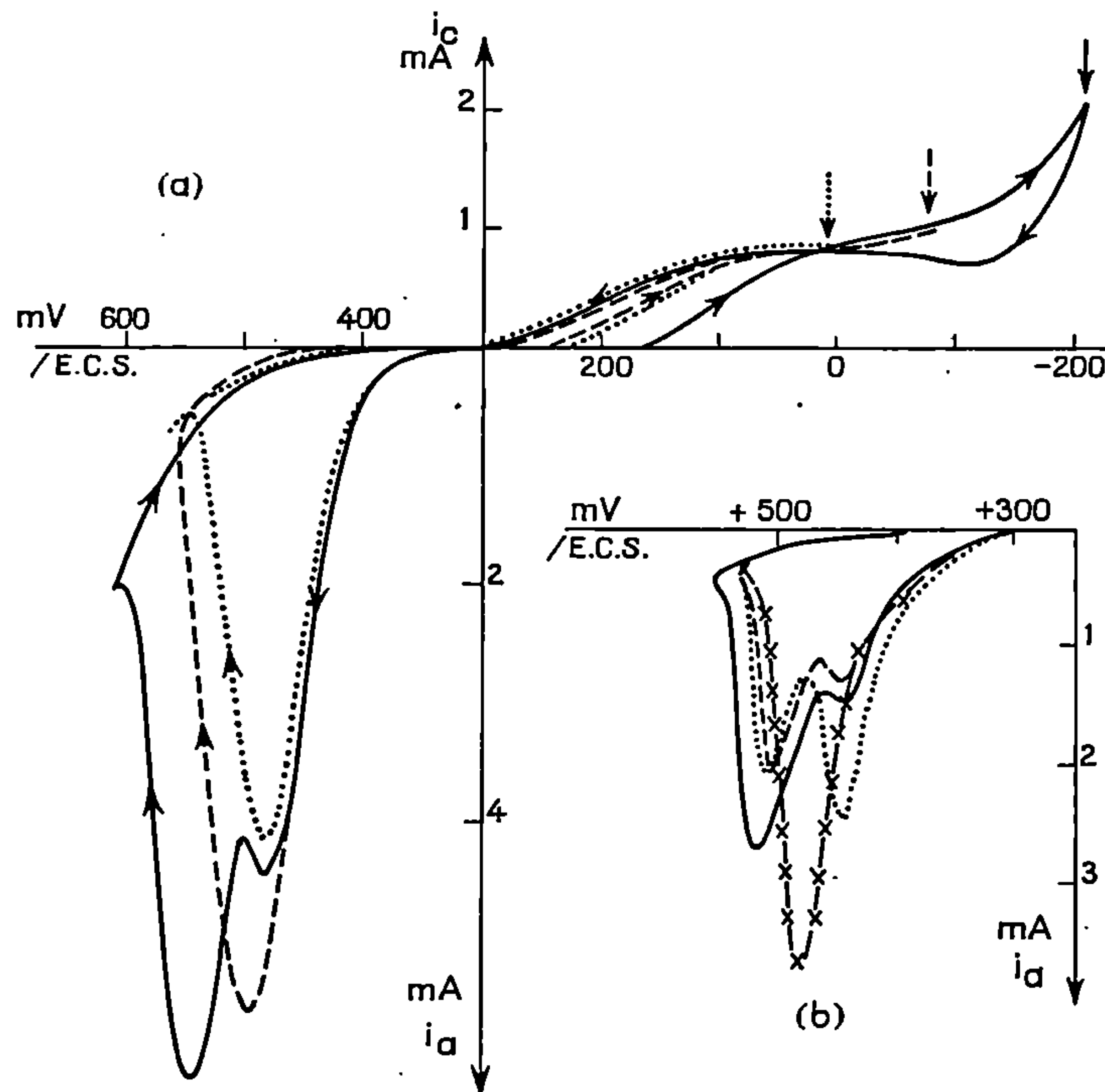


Fig. 2 *a*. — Influence de la forme du balayage cathodique : retour de balayage à — 200 mV (→); à — 100 mV (— — —); à 0 mV (. . . .); [Cl⁻] = 1 N; $PdCl_2$, 1 %; vitesse de balayage : 3 mV.s⁻¹ (réf. E. C. S.).

Fig. 2 *b*. — Influence de l'ordre de superposition des dépôts : 1 mn à — 170 mV suivi de 30 s à 0 mV (—); 30 s à — 170 mV suivi de 30 s à 0 mV (— — —); 30 s à — 170 mV suivi de 1 mn à 0 mV (. . .); 1 mn à 0 mV suivi de 30 s à — 170 mV (— × —); [Cl⁻] = 1 N; $PdCl_2$, 1 %; vitesse de balayage : 3 mV.s⁻¹ (réf. E. C. S.).

Le déplacement des équilibres (1) à la surface de l'électrode est fonction de l'activité de la surface relativement à l'adsorption des ions Cl^-. Un défaut superficiel en ions Cl^- dû à une désactivation de la surface, en déplaçant vers la droite les équilibres (1) en surface, provoque un déplacement vers des régions plus anodiques du potentiel d'équilibre E, pouvant aller jusqu'à la valeur limite de + 730 mV/E. C. S. correspondant au couple Pd^{2+}_{aq}/Pd^0.

Ainsi une variation d'activité de la surface en cours de dissolution peut induire des variations sensibles dans les courbes $i(\varphi)$ en modifiant,

pour un potentiel appliqué donné, la surtension effective et le mécanisme d'électrodissolution. Cette influence sera d'autant plus sensible qu'elle s'exerce dans le domaine des complexes plus fortement chlorurés puisque l'activité superficielle des ions Cl^- intervient alors à des puissances plus élevées dans les expressions (3).

C'est ainsi qu'on peut interpréter les formes des courbes expérimentales observées lorsqu'interviennent des noirs de palladium déposés successivement dans des domaines de potentiel différents. Le dépôt effectué simultanément avec la réduction des ions H^+ l'est sous la forme d'alliage PdH. L'hydrogène inclus quitte le métal aussitôt que le potentiel redevient moins cathodique (le couple H^+/H_2 est réversible en milieu acide) (*fig.* 2 *b*) en laissant un dépôt métallique moins actif quant à l'adsorption des ions Cl^-, lequel est recouvert d'un dépôt plus actif pendant que le balayage de potentiel ultérieur traverse la gamme de —50 à +200 mV.

Ceci explique l'allure des différentes courbes observées lors de l'oxydation anodique selon l'ordre de superposition des dépôts cathodiques (*fig.* 2 *b*).

Une modification analogue de l'activation superficielle par l'intervention préalable d'un composé de surface laissant un état de surface activé après sa destruction, a été établie en ce qui concerne l'adsorption d'hydrogène sur électrode de platine lisse par la formation et la réduction préalable d'oxyde superficiel (7).

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) A. B. Fasman, G. G. Kutyukov, D. V. Sokol'skii, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 10, n° 6, 1965, p. 727.

(2) O. G. Levanda, I. I. Moiseev et M. N. Vargaftik, *Dokl. Akad. Nauk. U. R. S. S.*, Ser. Khim., 13, n° 10, 1968, p. 2368.

(3) M. I. Zelenskii et V. I. Kravtsov, *Vest. Leningrad Univers. Fiz. Khim.*, 23, n° 16, 1968, p. 118.

(4) V. I. Kravtsov et M. I. Zelenskii, *Elektrokhimiya*, 2, n° 10, 1966, p. 1138.

(5) V. I. Kravtsov et M. I. Zelenskii, *Elektrokhimiya*, 5, n° 2, 1969, p. 247.

(6) D. H. Templeton, G. W. Watt et C. S. Garner, *J. Phys. Chem.*, 65, 1943, p. 1608.

(7) J. Clavilier, *Thèse*, Paris, 1968.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,*
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Pic de frottement intérieur dû à l'oxygène dans un alliage* Nb-Mo. Note (*) de MM. **Claude Vercaemer** et **Auguste Clauss**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans l'alliage Nb-5,3 Mo, le pic de Snoek dû à l'oxygène est déplacé vers les températures élevées par rapport au pic du niobium non allié. On étudie la variation de hauteur du pic en fonction de la concentration en oxygène et l'on conclue à la possibilité de doser l'oxygène interstitiel par cette méthode.

Dans les métaux de structure cubique centrée, le réarrangement des interstitiels sous l'action d'une contrainte cyclique extérieure donne naissance à un phénomène de relaxation qui se traduit par un maximum sur la courbe de variation du frottement intérieur en fonction de la température. La position de ce maximum, appelé pic de Snoek, dépend de la fréquence et est caractéristique du couple métal-interstitiel; la mesure de sa hauteur permet de déterminer avec une précision supérieure à celle d'autres méthodes la concentration en interstitiels. Nous avons tenté d'appliquer cette méthode à un alliage de niobium à 5,3 % at. de molybdène. Les résultats sont comparés aux résultats obtenus dans le cas du niobium et permettent de préciser l'influence du molybdène en substitution sur les courbes de frottement intérieur. Ce travail s'insère dans une étude plus générale de l'influence de l'oxygène sur les propriétés mécaniques de l'alliage considéré.

Le niobium pur et l'alliage Nb-5,3 Mo utilisés au cours de cette étude ont été préparés au four à bombardement électronique. Après transformation à froid, le métal et l'alliage se présentent sous forme de fils de 3/10 de millimètre de diamètre, écrouis à 99,95 %. Les résultats de l'analyse physicochimique effectuée sur les fils sont résumés dans le tableau suivant :

	O.	N.	C.	H.	Σ Impuretés métalliques.
Nb (10^{-6})	120	50	23	2	<200
Nb-Mo (10^{-6})	120	60	15	2	<200

Les solutions solides Nb-O et Nb-Mo-O ont été préparées selon les séquences suivantes :

	Nb-O.	Nb-Mo-O.
Recuit de recristallisation sous vide (10^{-6} mm Hg)	5 mn à 975°C	15 mn à 1320°C
Recuit de contamination sous pression partielle d'oxygène (10^{-4} mm Hg)	Durée variable comprise entre 0 et 30 mn à 975°C	
Recuit d'homogénéisation sous vide (10^{-6} mm Hg)	30 mn à 1100°C	15 mn à 1200°C

Les fils sont chauffés par effet Joule et subissent, en fin de séquence, une trempe par rupture du courant de chauffage.

Les quantités d'oxygène introduites sont déterminées par gravimétrie, certaines teneurs ayant également été vérifiées par l'analyse par fusion réductrice sous vide. L'analyse aux rayons X nous a permis de vérifier la mise en solution solide de l'oxygène et l'homogénéité de nos échantillons. En effet, les paramètres de maille des réseaux du niobium et de l'alliage Nb-Mo croissent linéairement en fonction de la teneur en oxygène dissous dans toute l'étendue du domaine exploré et nos résultats sont en excellent accord avec les valeurs obtenues par d'autres auteurs [[1], [2], [3]].

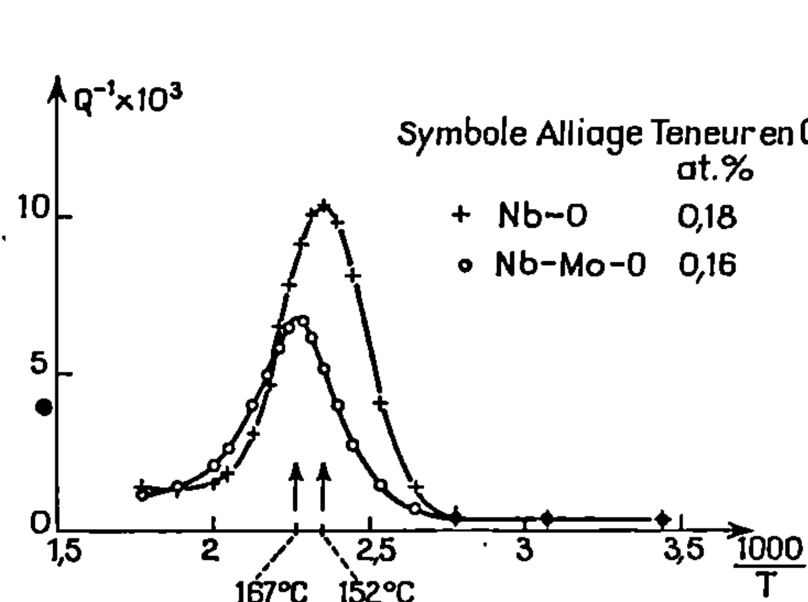


Fig. 1.

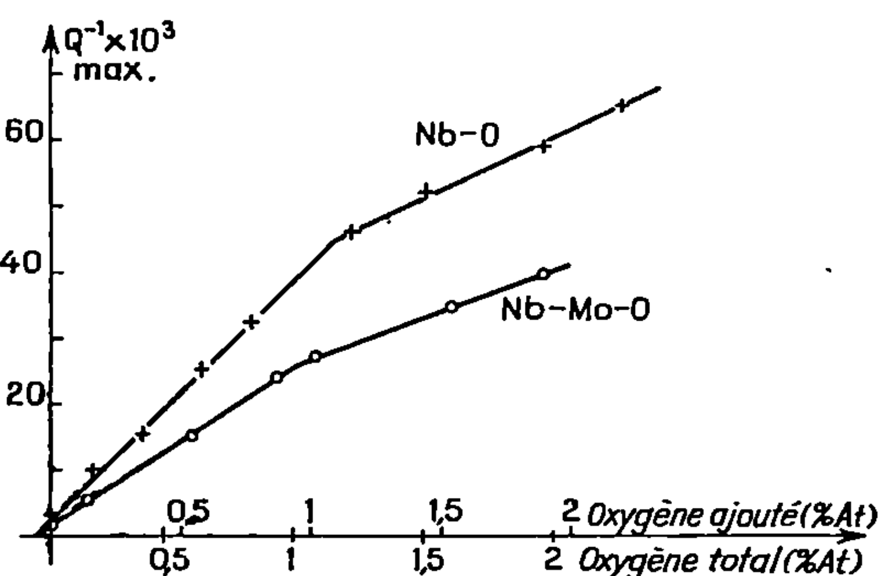


Fig. 2.

Les mesures de frottement intérieur ont été effectuées à l'aide d'un pendule de torsion du type Kê, à une fréquence de 0,6 Hz. La vitesse de montée en température est de l'ordre de 3 degrés/mn. Nous avons représenté sur la figure 1 deux courbes caractéristiques, correspondant aux deux types d'alliages étudiés, et dont les teneurs en oxygène sont comparables.

1. Frottement intérieur des solutions solides Nb-O. — A la fréquence considérée le pic de Snoek se situe vers 152°C (*fig.* 1), en accord avec d'autres déterminations [4], et se déplace vers les températures plus élevées au fur et à mesure que la teneur en oxygène augmente. Ce déplacement, semblable à celui observé dans le cas du tantale [5], s'explique par l'apparition d'un pic d'interaction O-O située à une température légèrement supérieure et qui se superpose au pic de Snoek normal. Ce pic d'interaction apparaît dès la teneur de 0,25 % at. d'oxygène.

La courbe de variation de la hauteur du pic de Snoek en fonction de la concentration en oxygène (*fig.* 2) se décompose en deux segments de droite; le point d'intersection se situe à une concentration en oxygène voisine de 1,10 % at. De la pente du premier segment on déduit la relation

$$Q^{-1}_{max} = 0,041 \ \% \ \text{at. oxygène}.$$

Le coefficient de proportionnalité est en accord avec les valeurs trouvées par Ang et Wert [4], Powers et Doyle [5] et Van Ooijen et Van der Goot [6].

Cette relation permet en outre de déterminer la teneur en oxygène interstitiel du niobium d'origine. On trouve celle-ci égale à 120.10^{-6}.

La pente du deuxième segment de droite est plus faible (0,02). L'ensemble des deux droites permet le dosage de l'oxygène interstitiel jusqu'à des teneurs de 2,2 % at., l'erreur étant toujours inférieure à 0,05 % at.

2. Frottement intérieur des solutions solides Nb-Mo-O. — Le pic de Snoek relatif à l'oxygène apparaît à une température légèrement supérieure : 167°C au lieu de 152°C; on observe également le déplacement du pic vers les plus hautes températures lorsque la teneur en oxygène croît. Par ailleurs, l'examen de la figure 1 permet de conclure que la largeur du pic à mi-hauteur rapportée à sa hauteur est plus grande dans l'alliage Nb-5 Mo que dans le niobium pur. Ceci traduit le fait que le temps de relaxation de l'atome d'oxygène est légèrement plus grand lorsque celui-ci est en insertion au voisinage d'un atome de molybdène.

Comme le montre la figure 2, on retrouve dans le cas des alliages Nb-Mo-O deux segments de droite, le point d'intersection étant situé à 1,0 % at. environ. Les pentes des deux segments, respectivement de 0,026 et 0,012, sont plus faibles et sensiblement dans le même rapport que dans le cas de l'alliage Nb-O.

La teneur en oxygène interstitiel de l'alliage de départ, déterminée de la même façon que précédemment, est égale à celle trouvée pour le niobium pur.

L'addition de 5,3 % de molybdène au niobium entraîne donc, pour une même teneur en oxygène interstitiel, un déplacement du pic correspondant vers les températures plus élevées et une diminution de sa hauteur. La brisure qui apparaît dans les deux cas est actuellement à l'étude et pourrait être liée à l'apparition d'une surstructure au-delà d'une certaine concentration en oxygène. Cette hypothèse a déjà été émise antérieurement dans le cas des alliages Nb-O, d'une part par D. J. Van Ooijen et A. S. Van der Goot ([6]) qui ont montré que pour une teneur en oxygène donnée la hauteur du pic de Snoek pouvait varier sensiblement suivant le traitement thermique subi par l'échantillon, d'autre part par R. Kieger ([1]) qui a constaté qu'une surstructure apparaissait à partir d'une concentration en oxygène correspondant approximativement à l'abscisse de la brisure.

En conclusion, la méthode du frottement intérieur permet de doser de façon spécifique, et avec une bonne précision, l'oxygène interstitiel dans le niobium et l'alliage Nb-5,3 Mo jusqu'à des teneurs supérieures à 2 % at. L'existence d'une brisure sur la courbe représentative de la hauteur du pic de Snoek en fonction de la concentration en oxygène n'affecte en rien la possibilité de déterminer des teneurs élevées mais nécessite de préciser le traitement thermique subi par les échantillons.

Associée à une autre technique telle que l'extraction par fusion sous vide, cette méthode permet de distinguer l'oxygène combiné de l'oxygène en insertion et contribue ainsi à une meilleure définition du matériau.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) R. Kieger, *Thèse Sciences*, Strasbourg, 1968.
(2) E. Gebhardt et R. Rothenbacher, *Z. Metallkunde*, 54, n° 8, 1963, p. 443.
(3) A. Taylor et N. J. Doyle, *J. Less-Common Metals*, 13, 1967, p. 338-351.
(4) C. Y. Ang et C. A. Wert, *J. of Metals*, 1953, p. 1032.
(5) R. W. Powers et M. V. Doyle, *Acta Met.*, 4, 1956, p. 233; *Trans, A. I. M. E.*, 209, 1957, p. 1285; *J. Appl. Phys.*, 30, 1959, p. 514-524.
(6) D. J. Van Ooijen et A. S. Van der Goot, *Philips Res. Repts*, 19, 1964, p. 505-519 et 22, 1967, p. 150.

(Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, Laboratoires de Chimie générale et de Physicochimie des Solides, 1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

PHYSIQUE DES MÉTAUX — *Sur l'évaluation quantitative de l'anisotropie des métaux.* Note (*) de MM. **Wojciech Truszkowski** et **Janusz Król**, présentée par M. Paul Bastien.

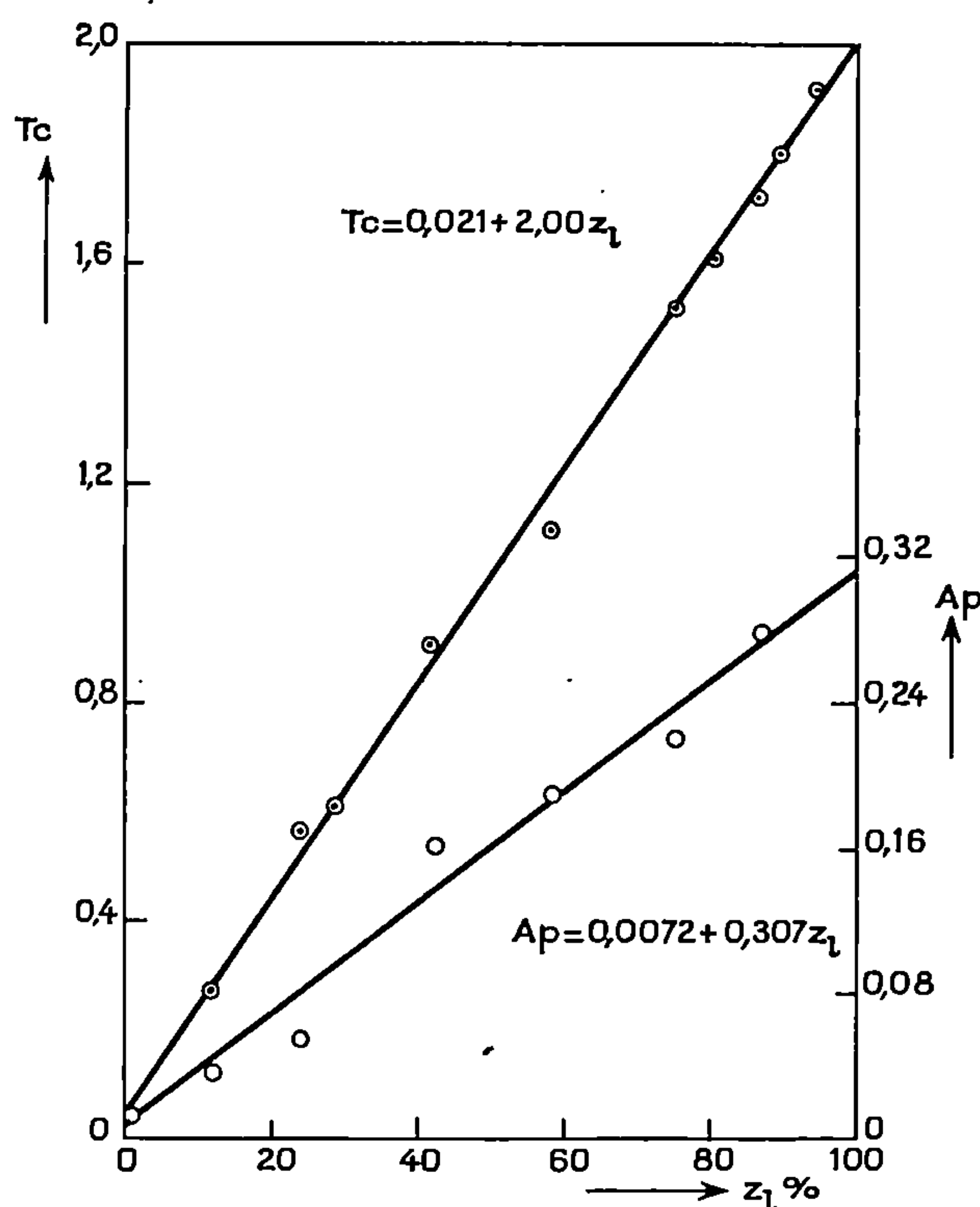
On a établi le rapport quantitatif entre le degré d'anisotropie plastique et le taux de laminage dans des métaux cubiques à faces centrées. La méthode propre des auteurs consiste à comparer les relations des coefficients exprimant la proportion de l'anisotropie et de la texture en fonction du degré d'écrouissage. On a signalé l'interdépendance de la sensibilité du métal à la formation de l'anisotropie et l'énergie des défauts d'empilement.

L'anisotropie normale dans les tôles laminées peut être déterminée à partir de la mesure du rapport des allongements induits par la diminution de largeur et d'épaisseur de l'éprouvette étirée. Le coefficient d'anisotropie K calculé selon la méthode de Krupkowski et Kawiński ([1]) de même que le coefficient R d'après Lankford et coll. ([2]) correspondent tous les deux au degré d'écrouissage à la limite d'allongement uniforme. Donc, dans les métaux recuits caractérisés par une valeur notable de l'allongement uniforme ni l'un ni l'autre ne peuvent être tenus pour les expressions adéquates à l'anisotropie du métal examiné, étant donné que leurs valeurs seraient modifiées par la texture de fibre qui se forme au cours de traction. C'est pourquoi Truszkowski [([3]), ([4]), ([5])] a proposé de déterminer les coefficients K_0 ou R_0 par la méthode de mesure des valeurs du coefficient d'anisotropie à de différents taux de traction et l'extrapolation jusqu'à l'état initial. Cependant, comme la valeur du coefficient obtenu de cette façon peut varier de o jusqu'à l'infini, il serait plus aisé pour l'analyse du phénomène de la directivité dans un métal d'y appliquer le coefficient correspondant au concept d'Elias et coll. ([6]) : $D_0 = (R_0 - 1)/(R_0 + 1)$. La valeur D_0 peut varier dans l'intervalle de -1 à 1, la valeur $D_0 = 1$ étant relative à l'état isotrope.

Si le coefficient D_0 désigne l'anisotropie normale d'une éprouvette prélevée sous un certain angle par rapport au sens de laminage, la figure de pôles de ce coefficient illustrant la variation de l'anisotropie dans le plan de la tôle est une pleine représentation du phénomène de la directivité des propriétés plastiques. L'état isotrope est décrit par le cercle de rayon $D_0 = 0$, et l'apparition de l'anisotropie apporte un écart de la figure de pôles de ce cercle en sa forme de même qu'en ses dimensions.

L'analyse de la forme et des dimensions de la figure de pôles d'anisotropie permet d'attribuer au métal examiné une certaine valeur du coefficient et le changement d'anisotropie au cours de laminage trouvera son équivalent dans la variation de la grandeur du coefficient proposé. Les expériences faites sur des métaux purs rendent possible une vérification directe

de la méthode admise de mesure de l'anisotropie des propriétés plastiques vu le fait que le seul facteur influant essentiellement sur l'anisotropie est l'orientation privilégiée. Donc, la variation de l'anisotropie avec le taux d'écrouissage doit avoir le même caractère que le changement de la texture s'opérant en fonction du degré de laminage.



Nous proposons le coefficient A_p en tant que mesure pleinement quantitative de l'anisotropie plastique

$$A_p = \frac{\sum_{i=1}^{n} (D_{0i} - D_{0m})^2}{n - 1} (1 - |D_{0m}|)^u, \tag{1}$$

où D_{0m} est la valeur moyenne de D_{0i}, u est le coefficient constant pour le métal examiné.

L'évaluation quantitative de la texture se formant dans les tôles a été faite en se servant du coefficient T_c proposé par nous auparavant (7)

$$T_c = \sum_{i=1}^{n} P_i (1 - I_i)^2. \tag{2}$$

La grandeur T_c exprime la variance d'intensité de pôles {111} de la valeur moyenne qui, dans ce cas, est égale à 1. P_i est la fraction de la figure de pôles (déterminée sur la figure équi-aire {111}) dont l'intensité est égale à I_i.

Sur la figure on a présenté les résultats des expériences faites sur le cuivre laminé de l'état presque isotrope jusqu'à un degré d'écrouissage de 95 % environ. Les valeurs A_p et T_c calculées d'après les formules (1) et (2) ont été présentées en fonction du taux de laminage z_i. Les valeurs minimes de ces deux coefficients à l'état recuit ($z_i = 0$) sont les équivalents de l'état presque isotrope et exempt de texture. Il faut porter l'attention sur l'accroissement linéaire avec le degré de déformation de ces deux coefficients qui traduisent d'une manière quantitative le processus de formation de l'anisotropie et de la texture dans le métal. Le caractère linéaire de ces deux fonctions et les valeurs A_p et T_c proches de zéro à l'état initial constituent la preuve de la validité du concept de l'évaluation quantitative de l'anisotropie.

On peut ajouter que les expériences effectuées sur le nickel ont abouti aux résultats analogues.

L'analyse de la relation $A_p = f(z_i)$ permet de déterminer la pente de la ligne droite et sa valeur indique la sensibilité du métal à la formation de la texture.

Les recherches sur le cuivre, le nickel et l'aluminium nous ont autorisés à signaler une relation évidente entre la sensibilité à la formation de l'anisotropie et l'énergie des défauts d'empilement.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) A. Krupkowski et S. Kawiński, *J. Inst. Metals*, 75, 1949, p. 869.

(2) W. T. Lankford, S. C. Snyder et J. A. Bauscher, *Trans. Amer. Soc. Met.*, 42, 1950, p. 1197.

(3) W. Truszkowski, *Arch. Hutn.*, 1, 1956, p. 171.

(4) W. Truszkowski et P. Fojarski, *Mém. Sci. Rev. Métallurg.*, 59, 1962, p. 112.

(5) W. Truszkowski, A. Laukowski et J. Król, *Mém. Sci. Rev. Métallurg.*, 63, 1966, p. 951.

(6) J. A. Elias, R. H. Heyer et J. H. Smith, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 224, 1962, p. 678.

(7) W. Truszkowski et J. Król, *Rentgenowska analiza strukturalna w metalurgii i metaloznawstwie*, Gliwice, 1968, p. 81.

(*Institut de Métallurgie de Cracovie, Pologne.*)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Utilisation de l'inhibition de fluorescence pour l'étude de la distribution locale des concentrations dans les solutions de polymères.* Note (*) de MM. **Guy Duportail**, **Daniel Frœlich**, **Guy Meyer** et **Gilbert Weill**, présentée par M. Georges Champetier.

On montre comment l'inhibition de la fluorescence du diphénylanthracène et du pérylène par les groupes latéraux du polydiméthylaminostyrène ou de ses copolymères avec le styrène s'interprète à l'aide d'une distribution gaussienne de la densité en segments dans la pelote macromoléculaire.

L'inhibition de fluorescence, régie par la probabilité de chocs bimoléculaires, obéit pour des espèces simples à une loi de la forme

$$\frac{I}{I_0} = (1 + KC)^{-1}, \qquad (1)$$

où C est la concentration en inhibiteur et K la constante de Stern-Vollmer qui dépend en particulier de la somme des constantes de diffusion de translation des deux espèces.

Lorsque l'on a affaire à des milieux présentant des hétérogénéités de concentration, on peut espérer utiliser le phénomène d'inhibition pour en étudier la distribution; dans le cas des solutions de polymères, on pourra ainsi obtenir des informations sur les densités locales de segments. C'est dans cette optique que nous avons entrepris l'étude de l'inhibition de micromolécules fluorescentes [diphénylanthracène (DPA); pérylène] par des polymères portant un groupe latéral fortement inhibiteur : le polydiméthylaminostyrène (pDMAS). Les mesures d'inhibition ont été faites sur différentes fractions de pDMAS (notées F) et sur des copolymères statistiques polystyrène-pDMAS (notés CS) non fractionnés obtenus par voie radicalaire. On a disposé également d'un copolymère en bloc (MF_1). Les caractéristiques de ces polymères sont résumés dans le tableau.

Les résultats de l'inhibition du DPA par F_1, CS_1 et le motif monomère, la N, N-diméthylparatoluidine (DMPT) sont représentés sur la figure 1. L'inhibition par le motif monomère obéit bien à la loi de Stern-Vollmer avec $K = 380\ \text{cm}^3.\text{g}^{-1}$. On observe au contraire pour le polymère un comportement très différent, caractérisé par une concavité tournée vers le haut. On peut d'abord en donner une explication qualitative : à faible concentration, les dimensions du volume offert à chaque molécule sont supérieures à son rayon de giration; on peut donc considérer que le soluté

fluorescent se partage entre deux microphases : le solvant libre et la pelote gonflée de solvant. Ceci conduit obligatoirement à diminuer l'efficacité de l'inhibition. Lorsque la concentration croît, les densités de segments appartenant à deux macromolécules commencent à se recouvrir. Finalement la concentration en segments va tendre à devenir uniforme dans une phase gel et l'on s'attendrait à voir la loi d'inhibition se rapprocher de celle valable pour des micromolécules.

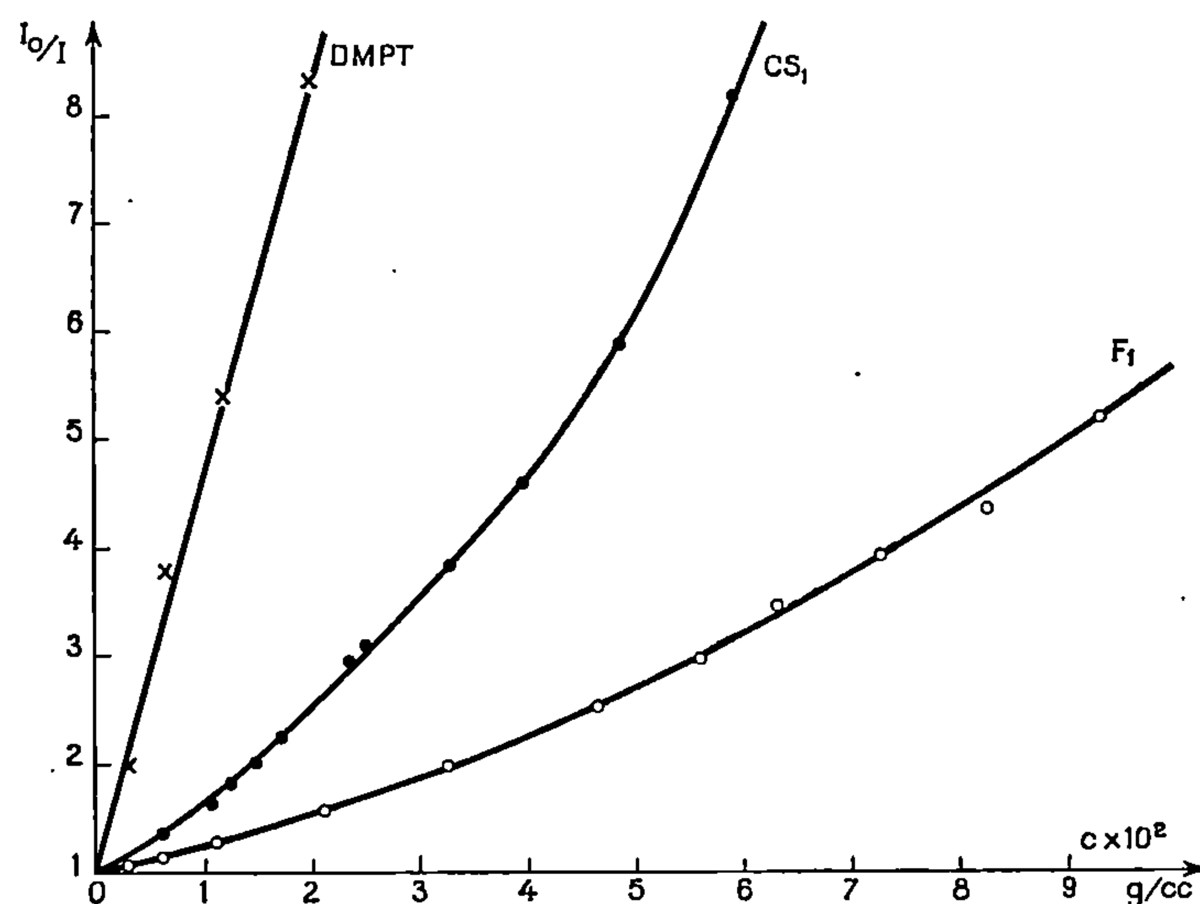


Fig. 1. — Courbes d'inhibition du DPA en fonction de la concentration en monomère inhibiteur.

On peut alors chercher une interprétation quantitative en exprimant la distribution des concentrations à l'intérieur de chaque pelote à l'aide d'une distribution gaussienne à symétrie sphérique de la densité en segments. La concentration locale [en g.(cm³)⁻¹ d'inhibiteur] à une distance r du centre de la pelote est alors donnée par

$$C(r)=\frac{\alpha M}{N_a}\left(\frac{3}{2\pi\rho^2}\right)^{\frac{3}{2}}\exp\left(-\frac{3}{2}\frac{r^2}{\rho^2}\right)=A\exp\left(-\frac{3}{2}\frac{r^2}{\rho^2}\right), \tag{2}$$

où M est la masse macromoléculaire en poids, ρ le rayon de giration et α la fraction en poids de monomère inhibiteur.

D'après la théorie de Flory (¹), la quantité A s'exprime directement en fonction de la viscosité intrinsèque puisque

$$\frac{M}{\rho^3}=\frac{6^{\frac{3}{2}}\Phi}{[\eta]}. \tag{3}$$

Pour des solutions suffisamment diluées on peut intégrer (1) sur le volume libre de rayon R offert à chaque pelote :

$$(4) \qquad R = \left(\frac{3M}{4\pi c N_a}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (c, \text{ concentration en polymère}).$$

L'intensité fluorescée s'écrit alors

$$(5) \qquad I = I_0 \int_0^R \frac{4\pi r^2\, dr}{1 + KA \exp - \frac{3}{2}\frac{r^2}{\rho^2}} = 3 I_0 \frac{\rho^3}{R^3} \int_0^{\frac{R}{\rho}} \frac{x^2\, dx}{1 + KA \exp - \frac{3}{2} x^2} = I_0 F\left(\frac{R}{\rho}\right).$$

Comme d'après (3) et (4) $R/\rho = (\text{Cte}/c\,[\eta])^{1/3}$, F ne dépend que de c, K, Φ et $[\eta]$ sans que l'on soit obligé de faire apparaître explicitement la masse.

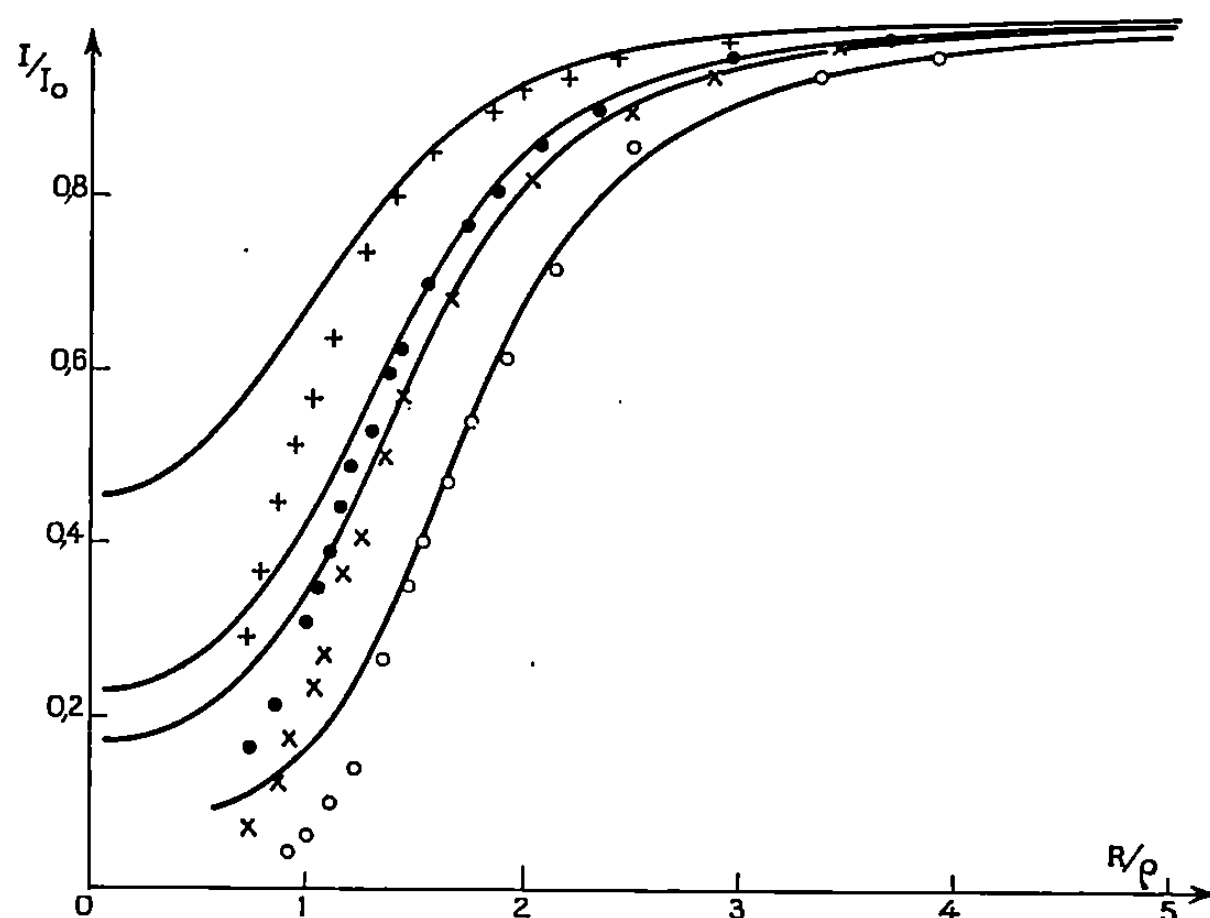


Fig. 2. — Comparaison des valeurs expérimentales et des courbes calculées en fonction de R/ρ (○ F_6; × F_4; ● F_p; + CS_3).

On a calculé F en admettant la valeur usuelle de $\Phi = 2{,}5.10^{23}$ qui s'est révélée en accord avec la mesure de diffusion de la lumière effectuée sur la fraction F_2 ($[\eta] = 18{,}9\ \text{cm}^3.\text{g}^{-1}$, M = 175 000, $\rho = 100$ Å). La figure 2 montre l'accord entre les valeurs expérimentales de I/I_0 en fonction de R/ρ et les courbes théoriques pour les valeurs convenables de KA, pour $R/\rho > 1{,}3$, ce qui correspond à un recouvrement négligeable des pelotes. L'ensemble des résultats est résumé dans le tableau :

TABLEAU.

	CS_1.	CS_2.	CS_3.	MF_1.	F_1.	F_3.	F_4.	F_6.	F_p.
$[\eta]$ (cm³/g)	22,6	23,8	23,3	24,1	20	18,2	16,4	11,1	21,6
KA	3	2,25	1,25	0,5	4	4,5	5	14	3
K	83	82	84	38,5	40	41	41	78	38
% poids pDMAS	40,4	30,3	17,4	15,6	–	–	–	–	–

On constate que la constante de Stern-Vollmer pour les différentes fractions d'homopolymère garde une valeur sensiblement constante, environ 10 fois plus petite que pour le monomère. Le K élevé de la fraction F_0 pourrait s'expliquer par sa masse plus faible. Il en est de même pour la série des copolymères, mais avec une constante K double de celle des homopolymères. Ces différences pourraient être liées à la variation des coefficients de diffusion d'une part, à la variation de l'encombrement stérique pour des groupes DMAS voisins de groupes DMAS ou styrène d'autre part.

On pouvait s'attendre à ce que la distribution de concentration en segments inhibiteurs se traduise également par une distribution des temps de déclin de fluorescence. Des expériences réalisées à l'aide du dispositif décrit par Pfeffer et coll. [2] montrent que ces courbes de déclin s'écartent en fait très peu d'une seule exponentielle, caractérisée par un temps de vie systématiquement inférieur à celui de la molécule sans inhibiteur. Ceci n'est pas en contradiction avec une distribution gaussienne puisque le calcul des courbes de déclin conduit pour ce modèle, avec la valeur de K tirée des mesures de rendement, à un accord pratiquement quantitatif.

L'étude de l'inhibition de fluorescence par des polymères porteurs de groupes inhibiteurs semble donc bien capable de fournir des informations sur la densité locale en segments. Nous avons entrepris de l'appliquer au problème de la ségrégation dans les copolymères en bloc.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, chap. XIV, 1953.

(2) G. Pfeffer, H. Lami, G. Laustriat et A. Coche, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 434.

(C. N. R. S., Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Propriétés électriques de polychélates : Influence de la structure et des additifs.* Note (*) de MM. **François-Xavier de Charentenay** et **Philippe Teyssie**, présentée par M. Georges Champetier.

Cette étude des propriétés électriques de quelques polychélates montre l'influence de la conjugaison ainsi que l'effet important de la fixation de coordinat sur le métal, et présente les lois de variation des paramètres électriques en fonction de la concentration de coordinat fixé. Ces lois traduisent la délocalisation, dans la chaîne conjuguée, du champ électrique induit par le coordinat.

Les propriétés de conductibilité électrique dans les polymères ont fait l'objet de nombreux travaux ([1]). Bien que les résultats obtenus n'aient pu donner lieu qu'à des applications très limitées, leur étude n'en reste pas moins utile pour une meilleure connaissance des interactions électroniques dans les solides : C'est dans cette voie que se situe le présent travail ([2]).

Les polychélates ont été choisis comme matériaux d'étude pour la grande variété de structure qu'il est possible d'obtenir de façon simple et reproductible grâce à leur préparation dans des conditions très douces ([3]). En particulier, par réaction entre un sel métallique et un bicoordinat bidenté, se forme un polychélate où le métal fait partie de la chaîne. Ces produits sont en fait des oligomères de degré de polymérisation de 10 à 20, calculé par dosage des anions résiduels.

Un métal de transition apporte entre deux coordinats chélatés une interaction de conjugaison [([4]), ([5])] qui assure, si le bicoordinat est lui-même conjugué, l'extension de la conjugaison chimique tout le long de la chaîne. Ces polychélates conjugués peuvent donc présenter des propriétés nouvelles et en particulier électriques. Les deux exemples les plus intéressants ont été fournis par Dewar ([6]) et Kanda ([7]). Dans ce travail, nous avons étudié quelques polychélates formés à partir de bicoordinats comportant l'oxygène comme élément complexant et le cuivre II ou le fer III.

Dans un premier temps, afin de vérifier l'influence de la conjugaison sur les propriétés électriques, les mesures de conductibilité ont été effectuées sur une série de polychélates de cuivre de conjugaison chimique croissante réalisée en changeant la nature du bicoordinat (tableau).

Si pour la polyméthacroylacétone, où une chaîne saturée relie les cycles chélatés, aucune conductibilité n'est détectée, la création d'un lieu conjugué entre les atomes de cuivre fait apparaître le comportement semi-conducteur [$\sigma = \sigma_0 \exp(- E_A/kT)$]. Le renforcement de ce lien de conjugaison provoque l'augmentation de la conductibilité; simultanément, l'énergie d'activation diminue et la conductibilité à température infinie σ_0 augmente.

TABLEAU.

Influence de la conjugaison sur les propriétés électriques.

Polymètre [1].	$\sigma_{75°C}$.	$\sigma_{30°C}$.	E_A.	σ_0.
Polyméthacroylacétone Cu II [2].....	$< 10^{-17}$	$< 10^{-17}$	–	–
Polytétraacétyléthane Cu II.........	$3,5.10^{-16}$	$< 10^{-17}$	0,83	5.10^{-4}
Polynaphtazarine Cu II [3]..........	$6,5.10^{-13}$	$1,8.10^{-14}$	0,73	2.10^{-2}
Polyquinizarine Cu II [4]............	$1,2.10^{-11}$	$3,3.10^{-13}$	0,72	3.10^{-1}

(1) Les analyses chimiques montrent que la composition est très proche de la formule théorique $(LM)_n$.

(2) Méthacroylacétone : $CH_2=C(CH_3)—C(=O)—CH_2—C(=O)—CH_3$.

(3) Naphtazarine : 1.4-dihydroxynaphtoquinone.

(4) Quinizarine : 1.4-dihydroxyanthraquinone.

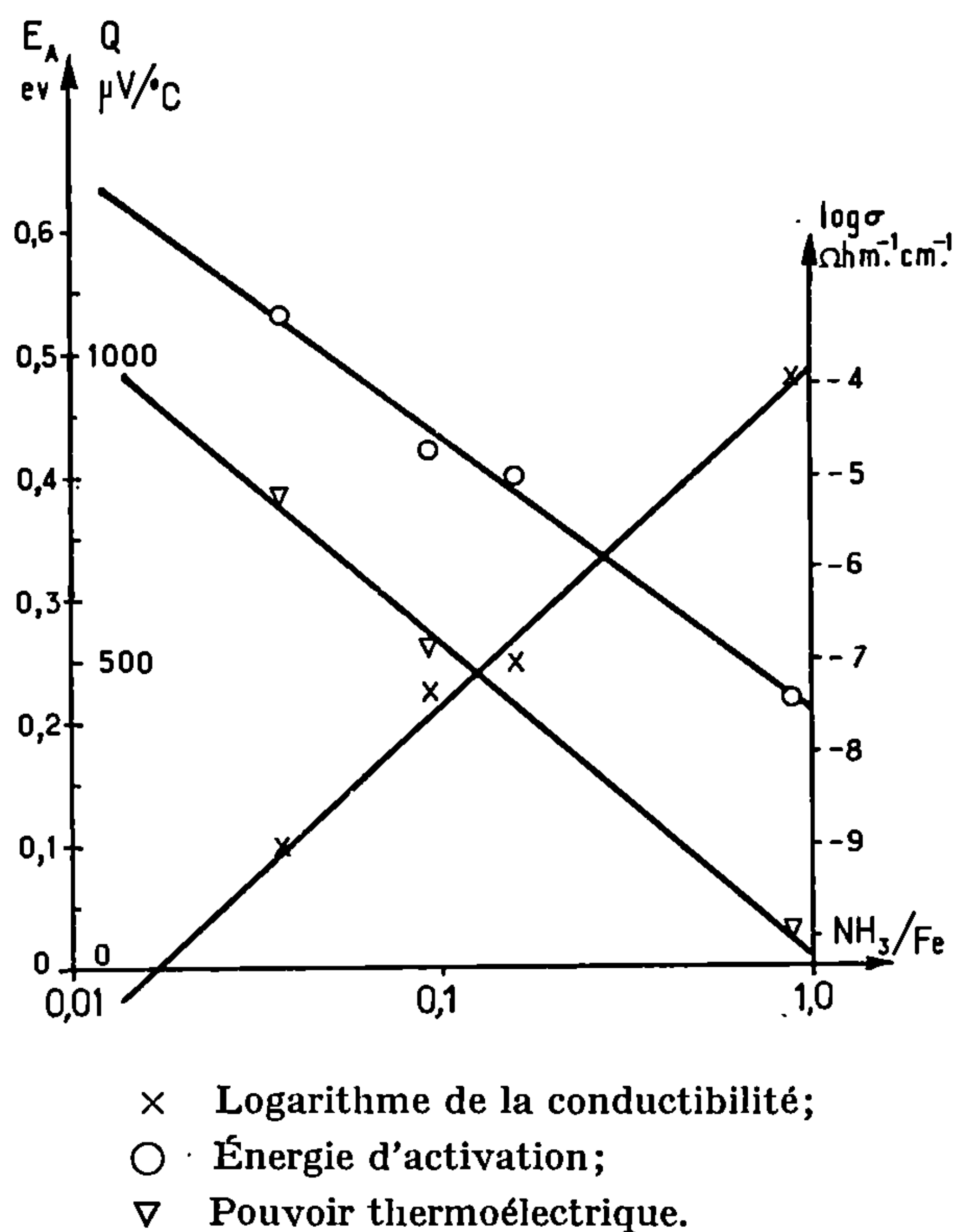
Cependant cette conjugaison chimique de la chaîne ne peut influencer la conductibilité (propriété d'un ensemble de chaînes) que de façon indirecte en favorisant les échanges électroniques entre chaînes. Ces échanges pourraient être fortement augmentés par création de liens chimiques interchaînes. Le remplacement du cuivre bivalent par le fer trivalent (hexacoordiné) crée ces réticulations et les polymères obtenus (polytétraacétyléthane-fer III et polynaphtazarine-fer III) sont 10 à 1000 fois plus conducteurs.

Sur certains polychélates de métaux trivalents, les effets importants des conditions de mesure ont pu être expliqués par l'influence d'impuretés donneurs d'électrons, la vapeur d'eau atmosphérique par exemple. En particulier, le polynaphtazarine-fer III possède des positions réactives capables de fixer des molécules telles que l'eau ou l'ammoniac, à raison d'une molécule par atome de fer. Ainsi, l'ion Fe^{3+} entouré par cinq atomes d'oxygène dans le polymère, possède une position de coordination libre susceptible de fixer toutes molécules comportant un atome doté de paires électroniques libres (O, S, N, P, ...) : Ce fait cadre très bien avec l'analyse élémentaire bien reproductible du composé [(naphtazarine)$_{1,5}$-Fe]. Le polychélate doit donc être constitué de chaînes naphtazarine-fer réticulées par des ponts naphtazarine utilisant ses fonctions phénoliques.

Nous disposons ainsi d'un polymère conjugué possédant à chaque maillon une position réactive chimiquement définie. Il a donc été possible d'étudier l'influence sur les propriétés électriques d'une action chimique bien déterminée. Par sa facilité de dosage, à l'état fixé, l'ammoniac a été choisi pour l'étude quantitative de cette influence. Les résultats suivants ont été enregistrés (*fig.* 1). Par addition progressive d'ammoniac la conductibilité augmente fortement; l'énergie d'activation de la conductibilité diminue; σ_0, conductibilité à température infinie, reste constant et le pouvoir thermoélectrique (porteurs négatifs) diminue. Les droites de la

figure montrent les variations linéaires de logσ, E_A et Q en fonction de log (NH_3/Fe).

Le phénomène chimique de la coordination de l'ammoniac se traduit donc par des modifications très importantes des paramètres électriques (sept ordres de grandeur en conductibilité). En fait, ces modifications sont dues essentiellement à l'évolution de l'énergie d'activation, c'est-à-dire d'un paramètre d'énergie de niveau électronique. On peut les interpréter en admettant que l'introduction d'ammoniac (ou d'autres coor-



× Logarithme de la conductibilité;
○ Énergie d'activation;
▽ Pouvoir thermoélectrique.

dinats) facilite l'ionisation des porteurs de charges en diminuant la différence d'énergie entre niveau fondamental et niveau conducteur.

Cette action, qui sur un atome donné est bien connue (théorie du champ cristallin), s'exerce sur l'ensemble du polymère comme l'indique le premier point des mesures où, avec moins de 4 atomes de fer complexé sur 100, l'énergie d'activation est déjà abaissée de 0,15 eV par rapport au composé non traité. Cette étude de l'influence des coordinats sur les propriétés électriques met donc très clairement en évidence la délocalisation, par un processus électronique lié à la conjugaison de la chaîne, d'un effet chimique bien déterminé. Ces effets offrent d'intéressantes similitudes avec des phénomènes rencontrés en biologie ou en catalyse hétérogène.

Les détails de ces travaux, les résultats d'autres mesures et une discussion approfondie du mécanisme de conductibilité seront publiés prochainement. Ce travail a été effectué sous le contrat n° 64 FR 039 de la Délégation générale à la Recherche Scientifique et Technique.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) F. X. de Charentenay, P. Castel et Ph. Teyssie, *Rev. Inst. Fr. Pétrole*, 18, 1963, p. 1226.
(2) F. X. de Charentenay, *Thèse*, Paris, 1968.
(3) Ph. Teyssie, *Chimia*, 20, 1966, p. 95.
(4) D. R. Eaton, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 3097.
(5) J. Charette, G. Neyrinck et Ph. Teyssie, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 735.
(6) M. J. S. Dewar et A. M. Talati, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1592.
(7) S. Kanda, K. Ito et K. Nogaito, *J. Polymer Sci.*, Part C, 17, 1967, p. 151.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Institut Français du Pétrole,
1 et 4, *avenue de Bois-Préau,*
92-*Rueil-Malmaison, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude des phénomènes de greffage et de réticulation lors de la copolymérisation du styrène et du méthacrylate de méthyle amorcée par le baryum.* Note (*) de Mme **Lydia Christmann-Lamandé**, MM. **Bernard François** et **Jacques Parrod**, présentée par M. Georges Champetier.

L'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle et sa copolymérisation avec le styrène, amorcées par des suspensions de baryum divisé, conduisent à la formation de quantités notables de polymère réticulé. Ce gel ne peut être le résultat de l'attaque du polymère par le métal. Les extrémités actives d'un polystyrène en croissance peuvent se fixer sur des chaînes de PMMA pour donner des polymères greffés mais aucun gel. Les chaînes de PMMA désactivé en solution ne participent pas à la formation du gel. Celui-ci résulte de l'attaque des chaînes de PMMA fixées au voisinage de la surface métallique.

Dans une Note précédente [1] nous avons étudié la copolymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) et du styrène amorcée par le baryum métallique divisé. L'allure de la courbe qui représente la variation de la composition instantanée du polymère en fonction de la composition du mélange des monomères dont il est issu permet de conclure à la prédominance d'un mécanisme de type anionique. Toutefois la proportion de styrène dans le polymère apparaît anormalement élevée.

Au cours de ces réactions, effectuées à des températures voisines de la température ordinaire, il se forme une quantité notable de polymère réticulé. C'est le mécanisme de cette réticulation que nous avons cherché à préciser.

Un exemple est décrit ci-après :

Solvant : tétrahydrofuranne (100 cm^3), styrène (0,144 mole), MMA (0,25 mole); promoteur : baryum (0,5 g); température : 25°C.

Durée de polymérisation (mn).	Taux de conversion (%).	Teneur en gel du polymère (%).
20	7,28	9,44
30	8,48	21,94
60	9,92	27,75

A partir de quelques pour-cent de conversion une part de plus en plus importante du polymère formé se trouve sous la forme d'un gel.

Si l'on admet que l'étape d'amorçage de la polymérisation s'effectue, comme dans le cas des métaux alcalins, par un transfert d'électron du métal au monomère avec formation d'un ion-radical, l'addition d'un nouveau monomère conduit à un début de chaîne comprenant une extrémité anionique et une extrémite radicalaire.

Les réactions secondaires de greffage et de réticulation peuvent donc se produire, soit sous l'action directe du métal sur les fonctions ester du MMA, soit par une attaque de ces mêmes fonctions ester par les extrémités carbanioniques des chaînes terminées par des motifs styrène ou MMA : le transfert au polymère des extrémités radicalaires pouvant y contribuer.

On admet généralement que les extrémités radicalaires se recombinent rapidement. Il n'est pas certain qu'il en soit de même dans le cas des polymérisations amorcées par les métaux alcalino-terreux : en effet, le nombre de centres actifs par unité de surface semble faible, l'insolubilité des composés organo-métalliques empêche la migration des extrémités radicalaires les unes vers les autres. Il paraît toutefois peu probable que ces extrémités participent de façon importante au mécanisme de la réticulation dans les conditions expérimentales utilisées.

a. Une première expérience avait pour objet de chercher si le baryum métallique est susceptible d'agir sur le polyméthacrylate de méthyle. Pour cela, 0,4 g de baryum pulvérulent a été dispersé dans 100 cm^3 de THF, contenant en solution 2 g de PMMA obtenu par polymérisation anionique.

L'ensemble a été agité pendant 8 jours à 25°C.

La même expérience a été effectuée en remplacant le THF par le toluène. La viscosité intrinsèque du PMMA employé était de 0,76. La même valeur a été trouvée pour le polymère reprécipité après chacun de ces essais. On en conclut que le métal ne peut produire de réticulation, ni même de ramification en quantités notables.

b. Dans une deuxième série d'expériences, nous avons dissous du PMMA dans un solvant, toluène, ou THF, puis ajouté du baryum et du styrène. Le polymère total a ensuite été précipité après 48 h de réaction à 25°C.

Ce polymère a été extrait successivement par le cyclohexane et l'acétonitrile, solvants sélectifs du PS et du PMMA, respectivement. La composition des copolymères a été déterminée par spectrographie infrarouge.

Les conditions expérimentales et les résultats sont résumés dans le tableau ci-après.

On voit que le polystyrène en cours de croissance peut réagir sur le PMMA présent et conduire à des polymères greffés, surtout en milieu de THF. Toutefois au cours de ces expériences aucun gel ne se forme. Nous en déduisons donc que, contrairement à ce qui a été signalé lorsque le lithium est le promoteur ([2]), les chaînes dicarbanioniques du polystyrène ne sont ni assez nombreuses, ni assez réactives pour conduire seules à la formation de gel.

TABLEAU.

	Expériences I.	Expériences II.
PMMA (g)	2,24	2,077
Solvant	Toluène	THF
Baryum (g)	0,5	0,4
Styrène (cm^3)	20	20
Polymère recueilli (g)	2,555	3,747
Après fractionnement (%) :		
PMMA	84,5	42
Polystyrène	14,85	21
Copolymère	0,65	37
Pour-cent de styrène dans ce copolymère	38,6	70,5

c. Dans une autre expérience, nous avons amorcé la polymérisation de MMA par le baryum en présence de PMMA préalablement préparé en employant le naphtalène-sodium comme promoteur à —78°C. Son spectre infrarouge présente de notables différences avec celui du PMMA engendré par l'action du baryum. De façon précise ces deux polymères peuvent être caractérisés par le rapport des densités optiques correspondant aux bandes situées à 1840 et 1448 cm^{-1}. Ces valeurs sont respectivement de 1,23 et 1,0. Nous avons cherché à voir par cette expérience si le polymère en solution pouvait participer par la suite à la formation de gel.

Les conditions et les résultats sont résumés ci-dessous :

THF : 100 cm^3; PMMA : 1 g; T° : 25°C; Baryum : 0,5 g; MMA : 20 cm^3; Durée de polymérisation : 24 h; Polymère obtenu : soluble, 2,01 g; gel, 1,16 g.

Le spectre infrarouge du gel obtenu est très proche de celui du PMMA préparé par polymérisation par le baryum. En effet, le rapport des densités optiques à 1480 et 1448 cm^{-1} est de 1,22.

Le PMMA mis dès le début en solution ne s'est donc pas incorporé dans le gel de façon notable.

Ce gel prend naissance au niveau des molécules en cours de croissance à la surface du métal. Sa formation en quantité importante suppose l'existence de chaînes possédant deux extrémités actives susceptibles de se fixer sur les chaînes voisines par attaque des fonctions ester du MMA. Cette réactivité se manifeste même en milieu non polaire puisque les polymérisations effectuées dans le toluène conduisent à la formation d'une quantité importante de gel. Les extrémités actives des chaînes de polystyrène sont également capables de créer des greffages sur le PMMA mais, curieusement, elles ne conduisent à la formation d'aucun gel dans les conditions expérimentales qui ont été décrites précédemment. Il semble

donc qu'il soit nécessaire que les chaînes de PMMA soit maintenues au voisinage de la surface métallique pour que les deux extrémités réactives se fixent sur des chaînes différentes de PMMA. Ces réactions expliquent le fait que le rendement des polymérisations est limité à quelques dizaines de pour-cent de conversion. La surface de métal se recouvre en effet progressivement d'une couche de polymère réticulé qui limite l'accès du monomère au promoteur.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) L. Christmann, B. François, N. Mayer et J. Parrod, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 143.

(2) J. C. Cotman, *J. Polymer Sci.*, A 1, 4, 1966.

(*Centre de Recherches sur les Macromolécules,*
6, *rue Boussingault,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Comportement de l'eau dans le trichlorure d'antimoine fondu à 99°C.* Note (*) de Mme **Denise Bauer**, MM. **Jean-Paul Beck** et **Philippe Texier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'équilibre de solvolyse $H_2O + SbCl_3 \rightleftharpoons 2HCl + SbOCl$ est étudié par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire et par potentiométrie. Cette dernière méthode, utilisant des indicateurs potentiométriques de la concentration en acide chlorhydrique, permet de déterminer la constante de l'équilibre.

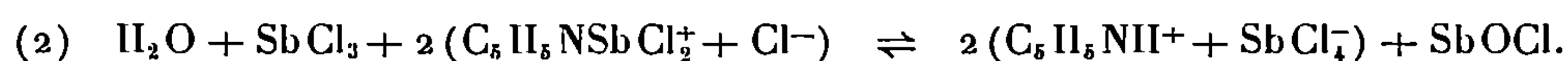
L'étude [(1), (2), (3)] des réactions chimiques en solution dans le trichlorure d'antimoine fondu à 99°C, nous conduit à expliciter le rôle de l'eau : ce soluté, par sa présence accidentelle, participe de manière parasite aux réactions dans ce solvant selon deux modes principaux :

— l'échange d'ions oxyde : par exemple en présence de chlorure d'aluminium :



$$(1)\qquad H_2O + (AlCl_4^- + SbCl_2^+) \rightleftharpoons AlOCl\downarrow + 2HCl + SbCl_3;$$

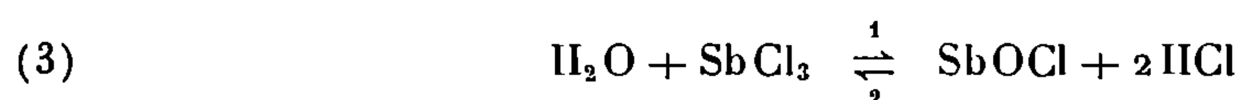
— l'échange de protons : par exemple en présence de pyridine :



$$(2)\qquad H_2O + SbCl_3 + 2(C_5H_5NSbCl_2^+ + Cl^-) \rightleftharpoons 2(C_5H_5NH^+ + SbCl_4^-) + SbOCl.$$

La réaction (1) a fait l'objet d'une étude conductimétrique (4); c'est aux réactions du type (2) que nous nous intéressons ici.

Lea et Wood (5) ont étudié le système ternaire H_2O-HCl-$SbCl_3$; leurs travaux laissent penser que, pour une faible concentration en eau (inférieure à 1 M), la réaction de solvolyse



$$(3)\qquad H_2O + SbCl_3 \underset{2}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} SbOCl + 2HCl$$

n'a pas lieu dans le sens (1).

Une étude par spectrométrie de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.) des solutions d'eau et d'acide chlorhydrique dans $SbCl_3$ nous permet de confirmer qualitativement ces résultats. Les spectres sont présentés figure 1.

Par des mesures potentiométriques, nous déterminons la constante de l'équilibre (3) :

$$(4)\qquad K = \frac{|SbOCl|.|HCl|^2}{|H_2O|}.$$

Le caractère acide (donneur de protons) de l'eau et de l'acide chlorhydrique dans $SbCl_3$ est mis en évidence. Ces solutés n'étant pas électroactifs, leur concentration est suivie à l'aide d'indicateurs potentiométriques d'acidité (6). La mise en œuvre de tels indicateurs dans le trichlorure d'antimoine fondu sera développée par ailleurs (7). Nous en rappelons néanmoins le principe.

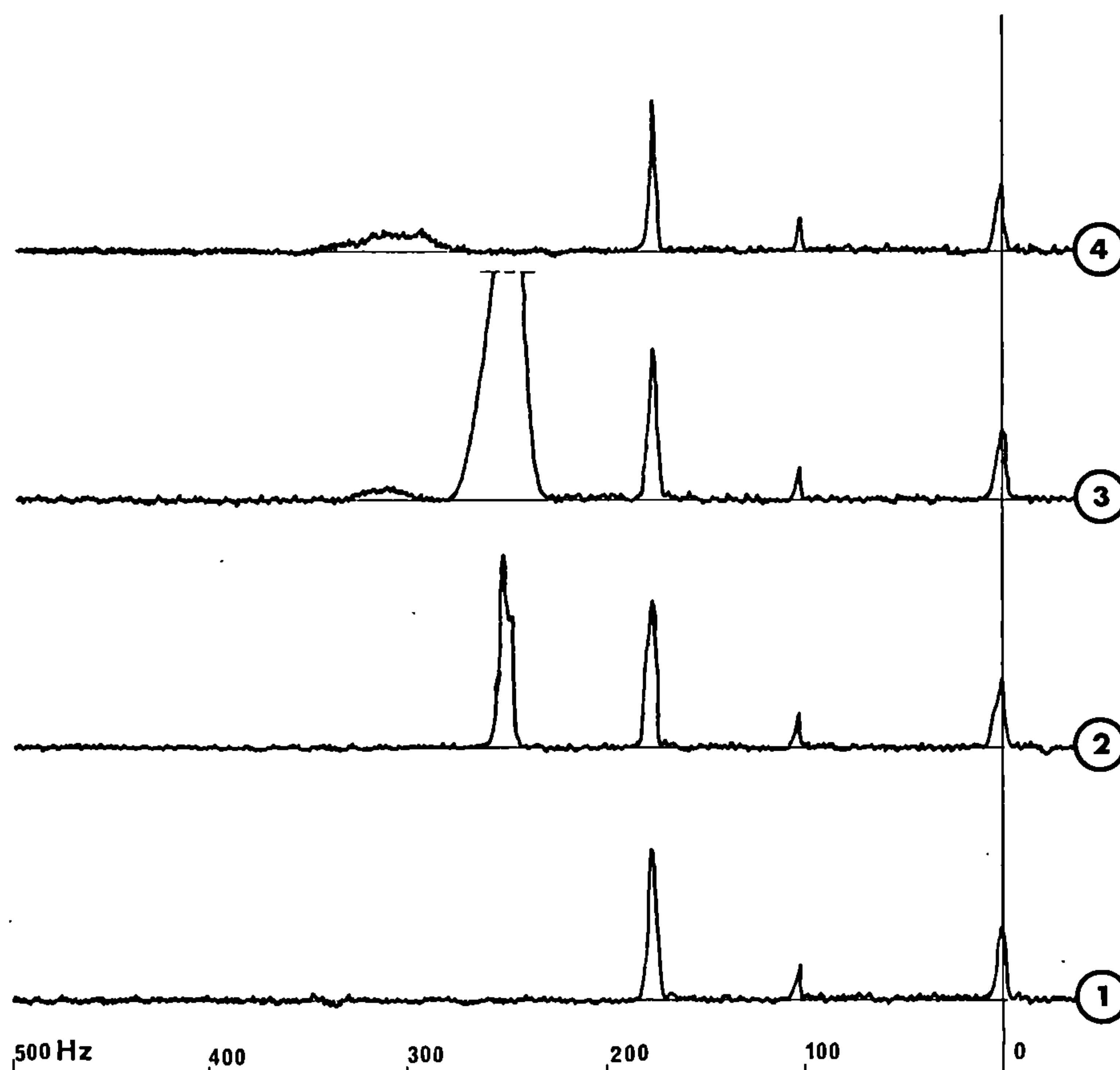


Fig. 1. — Spectres de résonance magnétique nucléaire dans le trichlorure d'antimoine comme solvant à 99°C.
(Appareil « Varian » A 60.)

1. Solvant pur + référence interne (triméthylsilyl-3 propane sulfonate de sodium).
2. Solvant + référence + H_2O 10^{-1} M.
3. Solvant + référence + H_2O 1 M.
4. Solvant + référence + H Cl saturé (3.10^{-2} M).

1. Indicateurs potentiométriques dans $SbCl_3$. — Soit I la forme basique d'un indicateur potentiométrique, par exemple l'amino-1 anthracène. Il réagit dans $SbCl_3$ sur l'acide chlorhydrique selon



(5) $$I + HCl \rightleftharpoons IH^+ + Cl^-.$$

La forme acide IH^+ peut être oxydée électrochimiquement :



(6) $$IH^+ + Cl^- \rightleftharpoons I^+ + HCl + e.$$

Le potentiel du couple IH^+/I^+ est fonction de la concentration de la solution en acide chlorhydrique :

(7) $$E = E^0 - 0{,}074\ pHCl + 0{,}074 \log \frac{|I^+|}{|IH^+|.|Cl^-|},$$

avec $pHCl = -\log|HCl|$; E^0 est le potentiel normal du couple IH^+/I^+.

En présence d'acide chlorhydrique, E^0 peut être déterminé par des mesures de potentiels.

En présence d'un acide faible, E^0 étant connu, des mesures de potentiels permettent la mesure du pHCl de la solution.

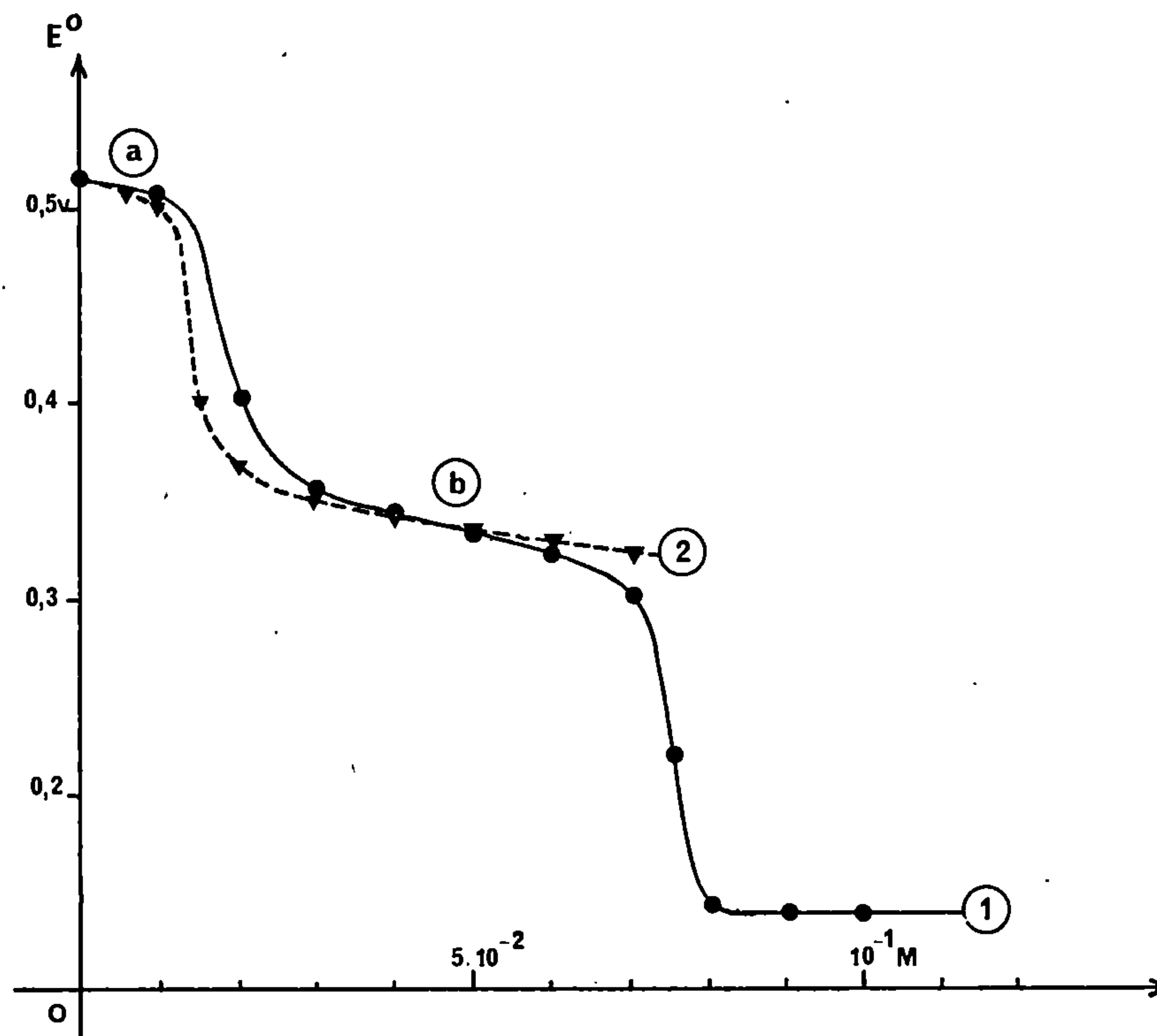


Fig. 2.

1. Pyridine ajoutée; 2. SbOCl ajouté.

Courbe 1 : Dosage de HCl ($1,7.10^{-2}$ M) et de H_2O (3.10^{-2} M) par la pyridine dans $SbCl_3$ fondu à 99°C, en présence d'amino-1 anthracène (10^{-3} M), comme indicateur potentiométrique.

Courbe 2 : Dosage d'une solution saturée en HCl (3.10^{-2} M) par SbOCl dans $SbCl_3$ fondu à 99°C, en présence du même indicateur.

2. Neutralisation d'un mélange HCl + H_2O par la pyridine. — Dans $SbCl_3$, la pyridine neutralise successivement l'acide chlorhydrique puis l'eau.

La courbe 1 de la figure 2 représente le dosage potentiométrique d'un mélange de HCl ($1,7.10^{-2}$ M) et d'eau (3.10^{-2} M) en présence de amino-1 anthracène 10^{-3} M comme indicateur et de chlorure de potassium 10^{-1} M comme électrolyte; ce dernier soluté est indispensable pour suivre le dosage par tracé du faisceau complet des courbes intensité-potentiel.

L'analyse logarithmique de la partie *a* de cette courbe permet d'établir la relation d'étalonnage du système indicateur IH^+/I^+, soit $E = f(\text{pHCl})$ [éq. (7)]. La partie *b*, après le premier point équivalent, est caractérisée

par la présence simultanée d'eau et de SbOCl, base conjuguée de l'acide H_2O; le pHCl de la solution est alors imposé par la valeur du rapport $|H_2O|/|SbOCl|$. Sa détermination permet d'évaluer la constante K de l'équilibre (3), par la relation (4).

Nous obtenons $K = 10^{-7,5}$ mole^2 l^{-2}.

3. Neutralisation de l'acide chlorhydrique par SbOCl. — Les résultats précédents sont confirmés par l'étude de la neutralisation de HCl par SbOCl (*fig.* 2, courbe 2). Dans ce cas l'eau ne peut être neutralisée par sa base conjuguée : après le point équivalent, on obtient comme précédemment un mélange d'eau et de SbOCl.

Un tel dosage permet de déterminer la solubilité de HCl dans $SbCl_3$ fondu. Nous obtenons dans nos conditions expérimentales, 3.10^{-2} M.

4. Résultats. — Notre étude montre que la réaction de l'eau sur le solvant $SbCl_3$, selon l'équilibre (3), est très déplacée dans le sens (2) et permet de connaître la valeur de la constante

$$K = \frac{|SbOCl| . |HCl|^2}{|H_2O|} = 10^{-(7,5\pm0,3)} \text{mole}^2 \text{l}^{-2}.$$

L'enregistrement et l'exploitation des spectres de R. M. N. ont pu être menés à bien par Mme N. Platzer et M. J.-J. Basselier.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) D. Bauer et Ph. Texier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 602.
(2) Ph. Texier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4716.
(3) D. Bauer, J. P. Beck et Ph. Texier, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1335.
(4) Ph. Texier et J. Desbarres, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 503.
(5) C. Lea et J. K. Wood, *J. Chem. Soc.*, 125, 1924, p. 137.
(6) G. Charlot, J. Badoz-Lambling et B. Trémillon, *Les réactions électrochimiques*, Masson, Paris, 1959, p. 157.
(7) J. P. Beck (à paraître).

(Laboratoire de Chimie analytique associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et Chimie, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Existence et comportement des sélénitomolybdates.* Note (*) de M. **Pierre Souchay**, Mme **Michelle Cadiot** et M. **Claude Volfovsky**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les seules séries certaines de sélénitomolybdates pouvant être mises en évidence lors d'une étude générale du système sélénite-molybdate, à diverses acidités, sont celles à rapports Mo/Se = 5/2 et 6, l'acidité favorisant l'existence de cette dernière.

Les séries d'hétéropolyanions les plus caractéristiques renferment un rapport W (ou Mo)/Atome central = 12/1 ou 18/2. En vue de préciser nos connaissances sur ces composés, il importe d'étudier également les conditions d'existence des autres séries, à rapports moins élevés. Nous nous sommes adressés pour cela aux hétéropolyanions formés par Mo et Se (sélénitomolybdates) peu nombreux et à domaines d'existence mal connus. A part le composé à rapport 5 Mo/2 Se dont la composition semble bien prouvée ([4]), les différents auteurs [([1]) à ([6])] croient mettre en évidence, suivant les milieux, les séries 10/3, 5/1, 4/1, 1/1, 9/2 et 6/1.

Nous avons repris l'étude du système Mo^{VI}-Se^{IV} en fonction du pH pour tenter de préciser les espèces présentes et déterminer leurs zones de stabilité.

L'acidification d'une solution de Na_2SeO_3 en présence de Na_2MoO_4 se traduit par deux points d'équivalence nets : le premier, situé vers pH $\sim$ 6 correspond à la formation de $HSeO_3^-$ et n'est pas influencé par $MoO_4^=$; le second, par contre, est fonction de la concentration de ce dernier : il a lieu vers pH $\sim$ 4 après addition de 1,6 équiv H^+ par Mo lorsque les concentrations utilisées au départ, respectivement $(HSeO_3)_0$ et C, sont dans le rapport 0,4.

Dans la zone comprise entre les deux points d'équivalence, nous avons appliqué la méthode de la surface potentiométrique ([7]).

Soient q le rapport $(HSeO_3^-)_0/C$ et x le nombre d'équivalents d'acide fort ajoutés par Mo.

Deux séries de titrages ont été réalisées : à q constant égal à 0,4 et C variable, inversement à C constant = $2,5.10^{-2}$ M et q variable, le tout à force ionique constante $\neq$ 1 assurée par NaCl. Sur chaque courbe pH = $f(x)$, on évalue les surfaces $S = \int_0^x pH\,dx$ pour différentes valeurs de x. Les variations de S en fonction de C traduisent la variation du nombre de particules ΔN entre l'origine et l'abscisse x considérée. Celles de S en fonction de q (deuxième série de titrages) permettent d'accéder à $(HSeO_3^-)$ libre. Enfin, la relation liant S à ses dérivées $\partial S/\partial \log C$ et $\partial S/\partial q$ conduit à $(MoO_4^=)$ libre ([7]).

Les concentrations correspondantes des éléments complexés symbolisées par (Mo) compl. (Se) compl. et (H^+) compl. ont été déterminées

en tenant compte de la transformation partielle de $MoO_4^{=}$ en paramolybdate $Mo_7O_{24}^{6-}$ (la concentration de celui-ci est évaluée à l'aide de la constante de l'équilibre $7MoO_4^{=} + 8H^+ \rightleftharpoons Mo_7O_{24}^{6-} + 4H_2O$ mesurée dans les mêmes conditions); (H_2SeO_3), par contre, est négligeable aux acidités considérées. De ΔN enfin, on tire la condensation.

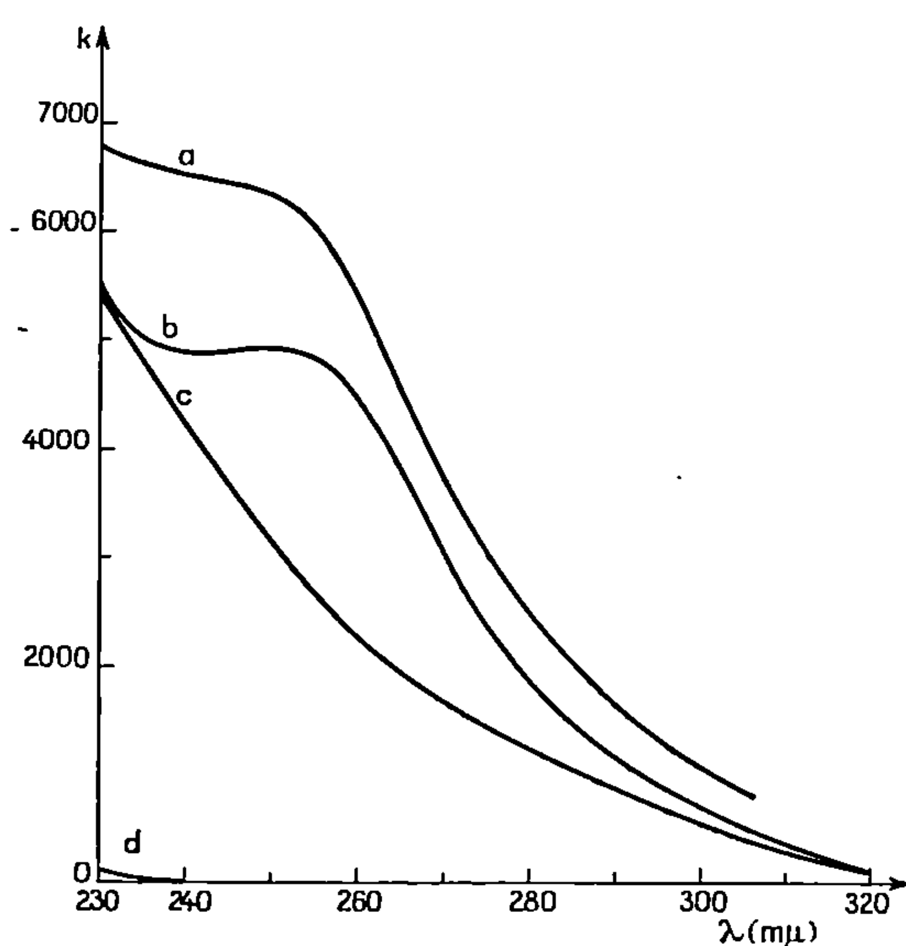


Fig. 1.

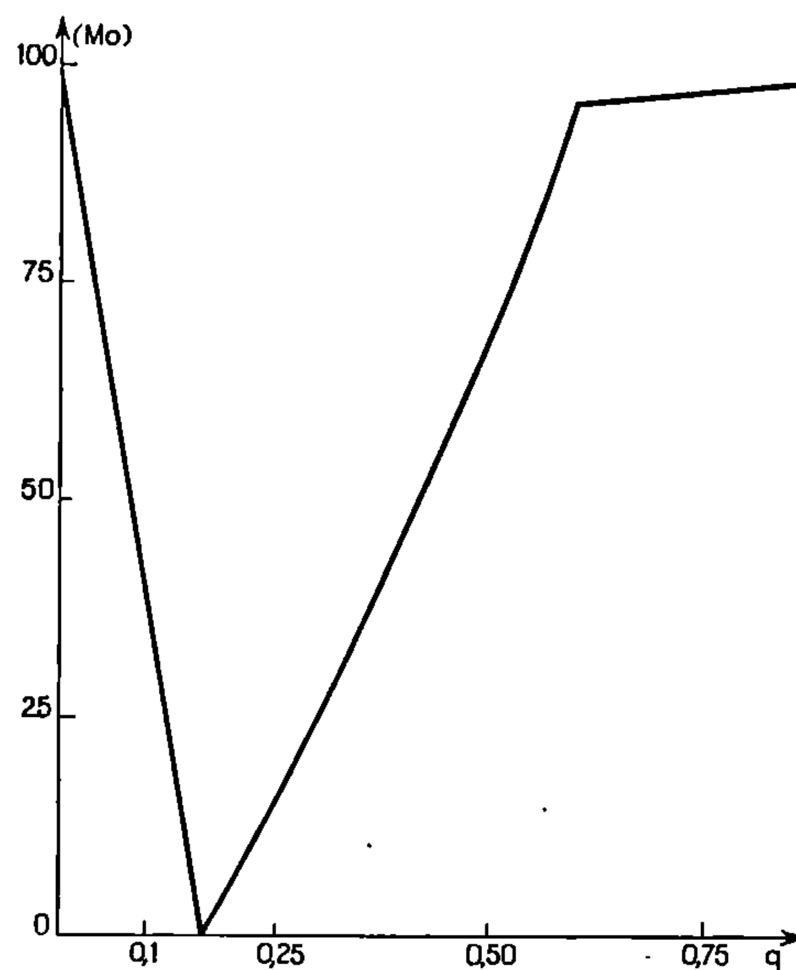
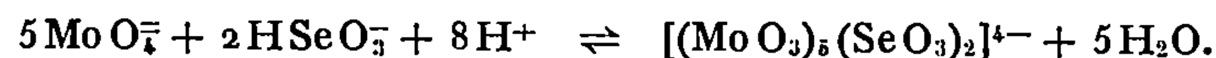


Fig. 2.

Fig. 1. — $(H^+) \sim 3.10^{-2}$ M. (*a*) composé 6/1; (*b*) composé 5/2; (*c*) Mo seul; (*d*) Se
Fig. 2. — $C = 10^{-1}$ M, $(H^+) \sim 3.10^{-2}$ M.

Les rapports obtenus : (Mo) compl./(Se) compl., (H^+) compl./(Mo) compl., (Mo) compl./concentration du complexe. sont respectivement très voisins de 5/2, 8/5 et 5, quel que soit x.

Ils traduisent la présence entre pH 6 et 4 du sélénitomolybdate 5/2 dont l'équation de formation s'écrit ainsi (sans préjuger de la structure)



$$5MoO_4^{=} + 2HSeO_3^{-} + 8H^+ \rightleftharpoons [(MoO_3)_5(SeO_3)_2]^{4-} + 5H_2O.$$

Le point d'équivalence net pour $x = 1{,}6$ prouve la stabilité de l'ion complexe.

Les mêmes expériences répétées sur un mélange caractérisé par $q = 1$ n'ont pas montré l'existence d'un composé plus riche en Se que le 5/2, dont le spectre ultraviolet est représenté sur la figure 1 *b* : il présente un palier caractéristique vers 240-255 mμ, inexistant dans le cas de Mo.

L'acidification du sélénitomolybdate se traduit par la formation d'un précipité jaune dont l'abondance dépend de q et de x. Ce précipité a été étudié dans le cas du sel de potassium.

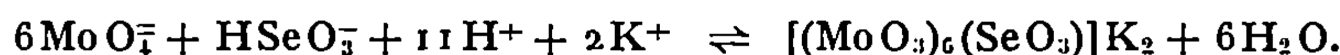
Après repos de 24 h, filtration, lavage et séchage sous vide, le solide est analysé (Mo par l'oxine, Se par polarographie du filtrat de la préci-

pitation de Mo, K par le tétraphénylborate). Enfin, le dosage des ions H^+ consommés dans la réaction s'effectue sur un poids P de précipité dissous dans V ml de soude et titré en retour par un acide fort.

La courbe pH $= f$ (ml d'acide) présente trois points d'équivalence dont les deux premiers V_1 correspondant à la soude en excès et V_2 à la transformation $SeO_3^= \rightarrow HSeO_3^-$ sont directement utilisables pour calculer le nombre de OH^- nécessaires à la décomposition d'une mole de complexe en molybdate et sélénite acide. D'après les résultats obtenus :

$$\frac{(Mo)}{(Se)} \# 6, \quad \frac{(K)}{(Se)} \# 2, \quad \frac{(OH^-) \text{ pour décomposition}}{(Mo)} \# 11,$$

la réaction doit donc s'écrire à partir des ions de départ :



$$6 MoO_4^= + HSeO_3^- + 11 H^+ + 2K^+ \rightleftharpoons [(MoO_3)_6(SeO_3)]K_2 + 6 H_2O.$$

Le composé étant identifié, nous avons recherché les conditions favorables à sa formation.

Pour déterminer l'influence du rapport $q = Se/Mo$, nous avons préparé divers mélanges à C constant égal à 5.10^{-2} M et des rapports q variant de 1/100 à 1, en milieu HCl 2.10^{-2} M, toujours à force ionique $\# 1$. L'acidité choisie correspond à $x \sim 2{,}5$.

L'analyse du filtrat susceptible de contenir à la fois Mo et Se, a été faite par polarographie en HCl 6 N, où les deux éléments sont réductibles au même potentiel, mais avec des coefficients de proportionnalité hauteur de vague-concentration différents, symbolisés respectivement par h_{Mo} et h_{Se} et déterminés sur chacune des espèces. Nous avons alors établi une relation entre H : hauteur totale de la vague, et la concentration (Mo) du molybdène restant en solution, d'après les équations suivantes :

$$H = h_{Mo}(Mo) + h_{Se}(Se), \quad C = (Mo) + (Mo)\downarrow,$$
$$qC = (Se) + (Se)\downarrow \quad (Mo)\downarrow = 6(Se)\downarrow.$$

On en déduit :

$$(Mo) = \frac{1}{6h_{Mo} + h_{Se}}[6H - h_{Se}C(6q - 1)].$$

La figure 2 représente $(Mo) = f(q)$. La courbe décroît linéairement jusqu'à la précipitation totale obtenue pour $q \# 0{,}17$, ce qui confirme le rapport 6 entre Mo et Se dans le précipité. Puis, une branche ascendante traduit une redissolution progressive dans un excès de Se.

L'autre facteur influant sur la précipitation étant l'acidité, nous avons étudié les variations de (Mo) en fonction de x, pour $C = 10^{-1}$ M et $q = 0{,}166$ (valeur la plus favorable). Dans ce cas, la formule précédente se réduit à

$$(Mo) = \frac{6H}{6h_{Mo} + h_{Se}}.$$

La mesure de la *concentration* $[H^+]$ des ions H^+ (et non de leur activité) obtenue d'après un étalonnage avec des solutions titrées de HCl dans un milieu à même force ionique, permet une vérification du nombre d'H^+ nécessaires à la précipitation du complexe 6/1 à partir de ses éléments. (H^+) consommé est en effet égal à $x\,C - [H^+]$. Les résultats sont résumés ci-dessous :

x	1,8.	1,9.	2.	2,2.	2,4.	2,6.	3.	5.	10.
$[H^+]\ 10^{-2}$ M	0,2	0,6	1,6	3,65	5,7	7,7	11,5	–	–
(Mo) 10^{-2} M	0,175	0,035	0,015	0,01	0,015	0,017	0,024	0,05	0,10
$\frac{(H^+)\ \text{consommé}}{(Mo)}$	1,94	1,90	1,86	1,85	1,85	1,89	1,89	–	–

La zone optimale de précipitation correspond dans les conditions étudiées, à une acidité finale comprise entre 1 et 6.10^{-2} M (au-delà, on observe une redissolution partielle). La valeur moyenne du dernier rapport, égale à 1,87 est très peu différente des (11 H^+/6) par Mo requis par l'équation de formation proposée précédemment.

En présence de Li^+ (au lieu de Na^+ ou K^+), il n'y a pas précipitation : l'anion soluble est jaune, son spectre est représenté sur la figure 1 *a*. Il possède de grandes analogies avec celui du composé 5/2 mais est déplacé vers le visible et l'absorption au palier est plus forte.

L'addition d'un excès de sélénium provoque, soit la redissolution du précipité en milieu NaCl, soit une décoloration du complexe de lithium, vraisemblablement par formation d'un nouveau composé plus riche en Se, dont l'étude est en cours.

L'acidification plus poussée produit les mêmes phénomènes, mais il semble que ceci soit dû à une simple décomposition du complexe 6/1 en ses éléments.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) W. Gibbs, *Ber. Deutsch. Chem. Gerellshaft* (Berlin), 18, 1885, p. 1089.
(2) M. E. Péchard, *Ann. Chim. Phys.*, 30, 1893, p. 395.
(3) W. Prandtl, W. Blochin et H. Obpacher, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 93, 1915, p. 70.
(4) A. Rosenheim et L. Krause, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 118, 1921, p. 177.
(5) S. Prasad et V. N. Garg, *Bull. Soc. chim. Japan*, 38, 1965, p. 1533.
(6) Z. F. Shakova, S. A. Gavrilova et V. F. Zakharova, *Vestn. Mosk. Univ.*, série II, 21, 1966, p. 64.
(7) J. Lefebvre, *J. Chim. Phys.*, 54, 1957, p. 553.

(*Laboratoire de Chimie physique générale,*
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du binaire* TeO_2-CuO.

Note (*) de M. **Jacques Moret**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude du binaire TeO_2-CuO par analyse thermique différentielle a permis de mettre en évidence les deux phases cristallines nouvelles TeO_2, CuO; $2TeO_2$, CuO et d'en définir les conditions de formation et de stabilité.

A notre connaissance aucune étude précise n'a été faite sur la fusion des mélanges d'oxydes TeO_2 et CuO. Les seuls travaux qui parlent des composés susceptibles d'apparaître dans ce binaire sont ceux de Montignie ([1]) et ceux de Lieder et Gattow ([2]). Ces derniers présentent une phase cristalline de formule Cu_2TeO_3 obtenue par synthèse hydrothermale.

Nous avons donc entrepris l'étude systématique du binaire TeO_2-CuO par analyse thermique différentielle sous atmosphère d'argon. Des mélanges de masses connues de TeO_2 et de CuO sont préparés par broyage intime au mortier. Nous opérons ensuite nos mesures sur des quantités de poudre de 0,3 g placées dans des creusets en or, avec des vitesses de chauffe de l'ordre de 300°C/h. Les résultats de l'analyse thermique sont recoupés par analyse radiocristallographique et infrarouge des échantillons obtenus. Des trempes dans l'azote liquide ou des recuits prolongés sont utilisés pour l'identification des phases qui se forment.

Pour tous les mélanges étudiés on constate sur les courbes d'analyse thermique un pic de synthèse très exothermique entre 450 et 500°C toujours précédé d'un pic endothermique peu prononcé.

Les résultats des analyses pour les diverses régions de composition étudiées sont les suivants (voir *fig.*) :

Région TeO_2-2 TeO_2, CuO. — Deux pics importants se présentent sur les courbes pour cette région :

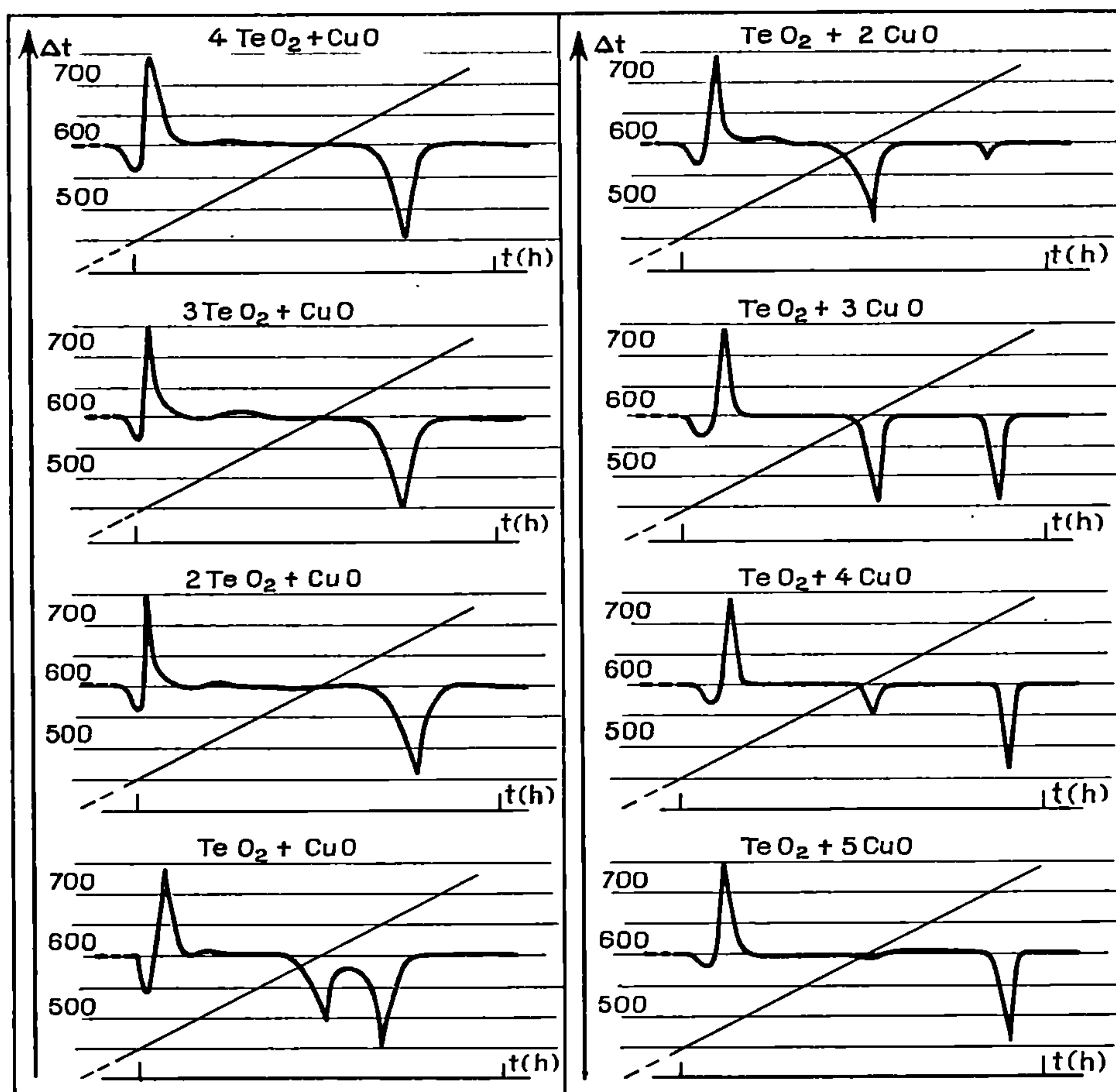
1° Le pic de synthèse qui correspond à la formation de la phase cristalline 2 TeO_2, CuO. Cette phase est obtenue pure pour la composition précise 2 TeO_2-CuO. Pour les compositions intermédiaires on a un mélange de cette phase et de TeO_2.

2° Un pic endothermique vers 650°C qui correspond à la fusion des mélanges de TeO_2 et 2 TeO_2, CuO.

La trempe des mélanges fondus donne toujours des composés amorphes qui après recuit à 450°C et broyage au mortier permettent l'identification par analyse radiocristallographique des deux phases cristallines TeO_2 et 2 TeO_2, CuO.

Région 2 TeO_2, CuO-TeO_2, CuO. — Trois pics se manifestent dans cette région.

1° Le pic de synthèse qui correspond à la formation des phases cristallines suivantes : 2 TeO_2, CuO; TeO_2, CuO et dans de faibles proportions TeO_6Cu_3 et Cu_2O. Lors de la formation de TeO_6Cu_3 en milieu inerte (nous opérons sous argon) l'oxygène nécessaire à la réaction est cédé par CuO avec formation de Cu_2O. Ce phénomène deviendra primordial dans la région de composition suivante.



2° Un pic endothermique vers 600°C qui correspond à la combinaison de ces diverses phases pour donner uniquement les deux phases cristallines 2 TeO_2, CuO et TeO_2, CuO dans des proportions qui dépendent du rang de composition des mélanges étudiés. En particulier pour le rang de composition $TeO_2 + CuO$ seule la phase cristalline correspondante TeO_2, CuO se forme et le pic a alors son maximum d'intensité.

3° Un pic endothermique vers 630°C qui correspond à une fusion avec décomposition des phases cristallines alors présentes.

Région TeO_2, CuO-CuO. — Trois pics se manifestent dans cette région :

1° Le pic de synthèse qui correspond à la formation des phases cristallines suivantes : TeO_2, CuO; TeO_6Cu_3; Cu_2O et CuO.

2° Un pic endothermique au-delà de 600°C qui correspond à la fusion de TeO_2, CuO.

3° Un pic endothermique vers 700°C qui correspond à une réaction entre TeO_6Cu_3 et Cu_2O avec reformation de CuO. Cette réaction est d'ailleurs réversible comme le confirme une étude par analyse thermique des mélanges de TeO_6Cu_3 et Cu_2O. Il faut noter que pour les domaines plus riches en CuO, il se forme lors de la synthèse, de manière prépondérante le composé TeO_6Cu_3 ce qui se traduit par la diminution d'intensité du pic de fusion de TeO_2, CuO et l'augmentation du pic de réaction à 700°C.

En particulier pour le rang de composition $TeO_2 + 5\ CuO$ (voir *fig.*) le pic de fusion de TeO_2, CuO n'existe plus alors que le pic de réaction à 700°C est à son maximum d'intensité.

Nous avons également étudié l'analyse thermique différentielle à l'air pour divers mélanges de ce système. Les résultats sont alors simplifiés par le fait que la phase cristalline TeO_2, CuO n'est pas stable au-dessus de 500°C et donne $2\ TeO_2$, CuO et TeO_6Cu_3 qui sont alors les seules phases cristallines possibles du système. Cette étude par analyse thermique différentielle sous argon du système TeO_2-CuO nous a permis de découvrir deux nouvelles phases cristallines TeO_2, CuO et $2\ TeO_2$, CuO et d'en définir les conditions de stabilité et de formation. Ces résultats ont permis l'étude radiocristallographique de ces composés également obtenus sous forme de monocristaux ([3]). Nous donnons dans le tableau suivant les caractéristiques des spectres infrarouges de ces phases et de TeO_6Cu_3.

$2TeO_2$, CuO.	Nombre d'onde (cm^{-1})...	450	680	745	765	–	–
	Intensité...............	m	F	m	m		
TeO_2, CuO.	Nombre d'onde (cm^{-1})...	470	515	600	650	740	770
	Intensité...............	m	F	F	F	F	Épaulement
$TeO_6\ Cu_3$.	Nombre d'onde (cm^{-1})...	420	495	643	678	708	–
	Intensité...............	m	F	m	m	m	

(*) Séance du 22 septembre 1969.

([1]) MONTIGNIE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, (5), 7, 1940, p. 681-685.

([2]) O. J. LIEDER et G. GATTOW, *Naturwissenschaften*, 53, n° 10, 1966, p. 250-I.

([3]) J. MORET, E. PHILIPPOT et M. MAURIN, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 123.

(Laboratoire de Chimie minérale C,
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques hydrates du chromate (VI) d'uranyle.* Note (*) de MM. **Roger Bouaziz** et **Jean-Marie Carpentier**, présentée par M. Georges Champetier.

Une étude partielle du système binaire eau-chromate (VI) d'uranyle met en évidence cinq hydrates à 6, 5,5, 5, 4 et 2 moles d'eau; quatre d'entre eux sont nouveaux. Un trihydrate mentionné n'a pas été retrouvé dans ce travail. La plupart des hydrates ont pu être identifiés par examen radiocristallographique.

Le chromate (VI) d'uranyle cristallise à partir des solutions aqueuses d'oxyde chrome CrO_3 et d'oxyde d'uranium monohydraté $UO_3.H_2O$, sous la forme d'aiguilles colorées d'un jaune orangé. Deux hydrates étaient signalés à 5,5 moles d'eau [(1), (2)] et à 3 moles d'eau (3). Le binaire eau-chromate d'uranyle établi par Loprest et coll. (2) entre 0 et 140°C met en évidence un eutectique glace-sel (— 0,15°C et 3,07 % sel anhydre) et l'hydrate à 5,5 moles d'eau. Ce dernier donne lieu à une réaction péritectique à 66,3°C mais la phase issue de cette décomposition n'a pas été identifiée.

L'établissement du diagramme des équilibres liquide-solide a été repris et s'est limité, dans un premier temps, à des mesures effectuées sous la pression atmosphérique. Afin de vérifier la congruence de la solubilité, quelques portions d'isothermes ont dû être dressées. Cette étude nous a conduits à mettre au point une technique de dosage des ions chromates et uranyles : les ions chromates sont dosés par iodométrie (2), mais afin d'éviter toute interaction entre les deux espèces d'ions, il est nécessaire d'effectuer des dilutions importantes conduisant à des solutions de concentrations inférieures à 0,02 N; les ions uranyles sont dosés volumétriquement, il s'agit d'une réaction d'oxydation par une solution titrée de $K_2Cr_2O_7$, de l'uranium (II) obtenu par réduction préalable de l'uranium (VI). En tenant compte des différents facteurs (température, pH, indicateurs colorés, catalyseur et cinétique de la réaction), les résultats sont connus avec une approximation de 1 % en poids.

Le binaire a été établi par analyse thermique différentielle conduite à l'échauffement et par des mesures de solubilité. Les mélanges mis en œuvre, en particulier pour de fortes concentrations en eau, sont soumis à différents traitements thermiques (trempe, puis recuit à températures variables) afin de partir d'un produit bien cristallisé et correspondant à un équilibre stable [(4), (5)].

Aux températures voisines de 0°C et celles situées légèrement au-dessus, les solutions donnent volontiers des équilibres métastables qui évoluent dans le temps, comme le confirme la mesure des solubilités. C'est ainsi que l'hydrate à 5,5 moles d'eau persiste volontiers en présence des solutions en dessous de 15,5°C. Notons de plus que les valeurs fournies par Loprest et coll. (2) correspondent à des solutions en évolution vers un équilibre

plus stable. En fait, en dessous de 15,5°C, c'est l'hexahydrate qui constitue la phase thermodynamiquement stable. Comme le montre la figure 1, deux eutectiques glace-sel se manifestent, l'un stable (E_1) se situe à — 0,1°C, l'autre métastable (E_2) à — 0,5°C. Les compositions de ces liquides eutectiques ont été déterminées par calorimétrie des deux phénomènes invariants qui apparaissent simultanément sur les courbes d'échauffement. Cependant des traitements thermiques permettent de les isoler et de

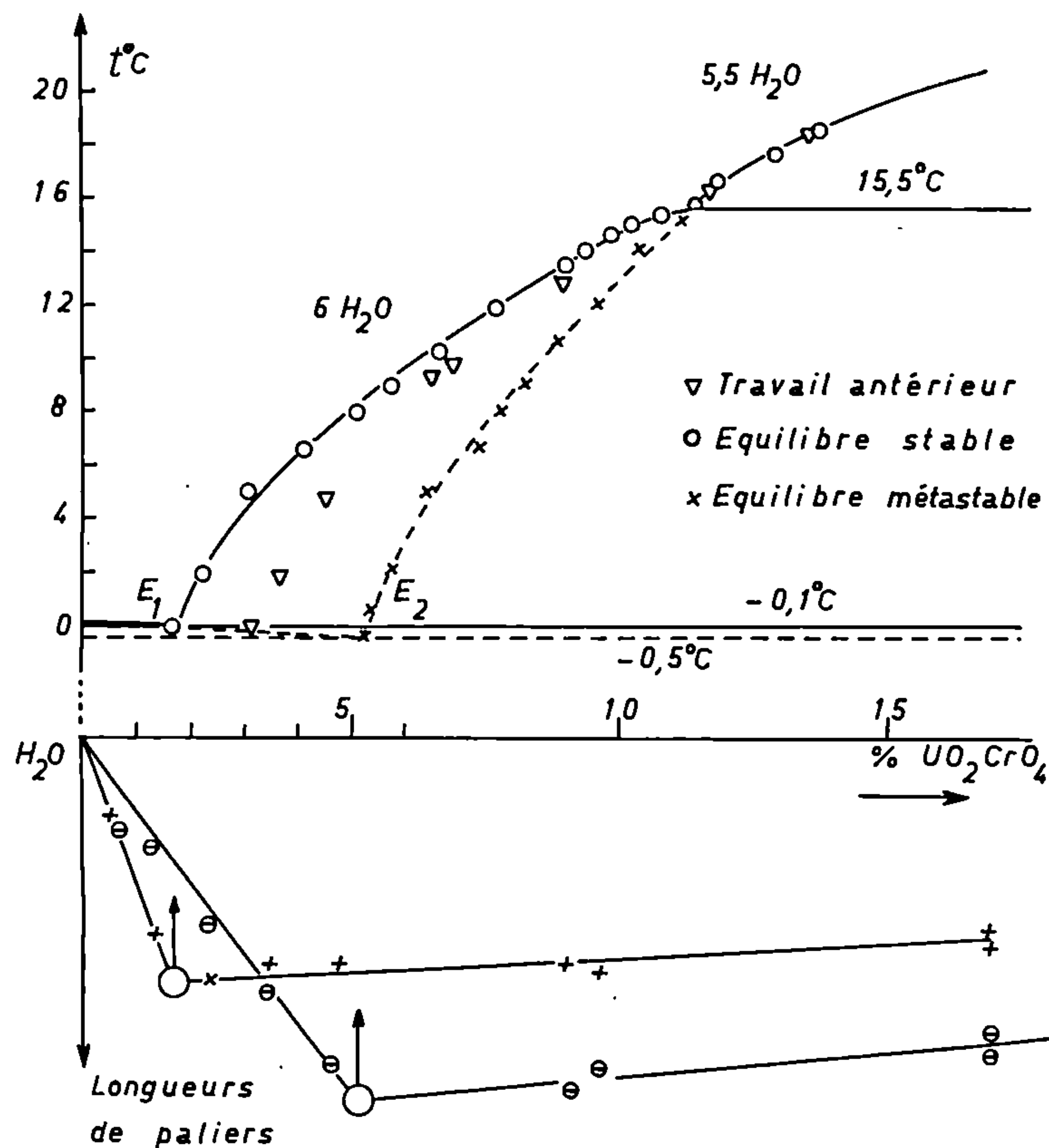


Fig. 1.

dresser le graphique de Tammann (*fig.* 1). Pour des mélanges de concentrations supérieures à 15 % en poids de chromate anhydre, il est impossible de faire cristalliser l'hexahydrate, aussi la décomposition péritectique de ce composé n'a pu être mise en évidence sur les courbes d'A. T. D., mais l'intersection des deux branches de liquidus situe nettement le phénomène invariant à 15,5°C.

L'hydrate à 5,5 moles d'eau est donc stable au-dessus de 15,5°C jusqu'à la température de 44°C (*fig.* 2). Cette dernière valeur est différente de celle indiquée par Loprest et coll. (²) qui mentionnaient 66,3°C; précisons que le résultat présenté par ces derniers auteurs ne faisait pas appel à des mesures d'A. T. D. Notons encore que cette espèce peut subsister

jusqu'à 55°C pour donner lieu à une péritexie métastable. Le pentahydrate issu de la décomposition de l'hydrate précédent est en équilibre avec les solutions saturées entre 44 et 66°C; à cette température les solubilités des hydrates diminuent et les branches de liquidus changent de pente. Il faut alors rapprocher cette indication de celle fournie par Loprest

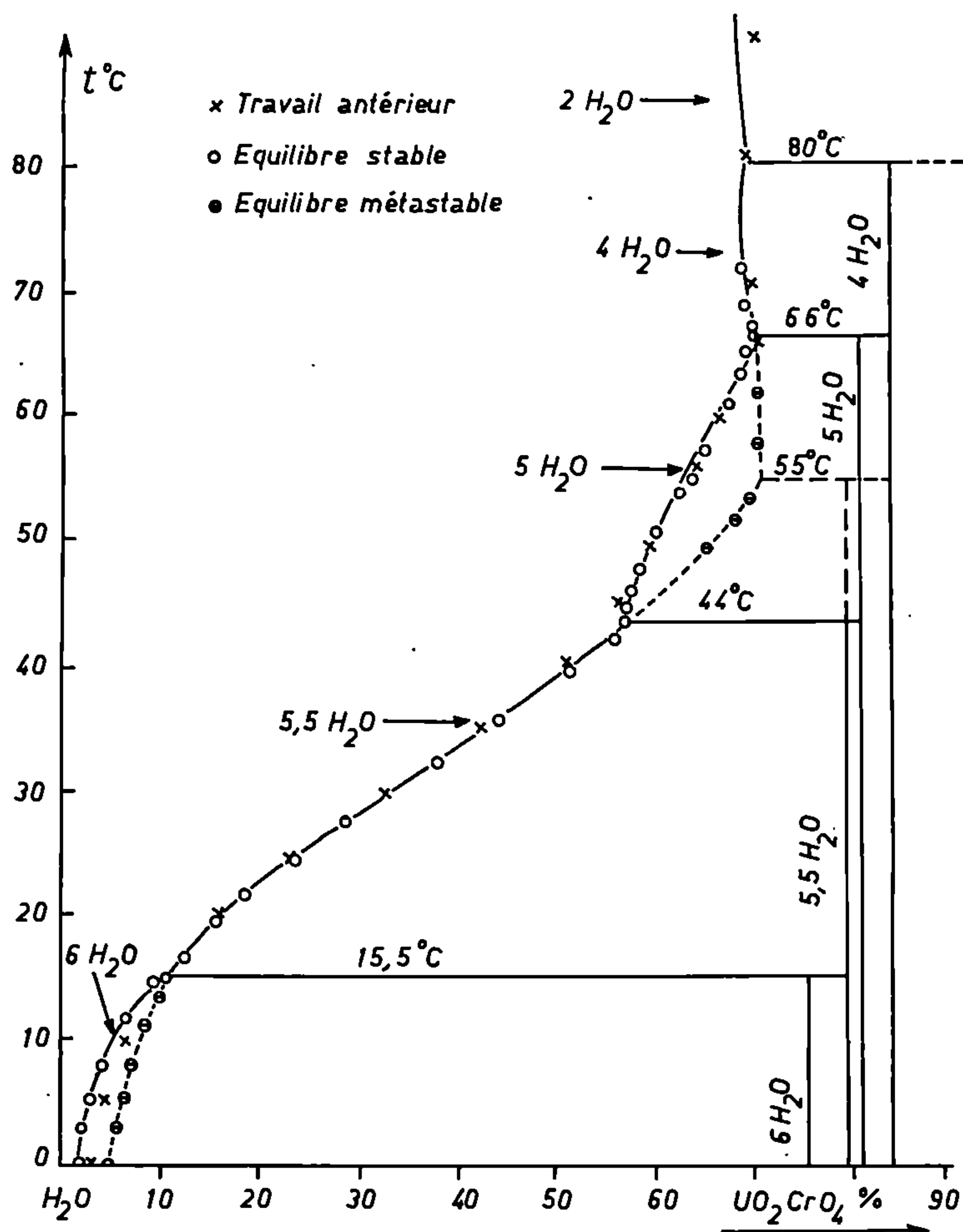


Fig. 2.

et coll. ([2]) qui l'attribuaient à la décomposition du 5,5 H_2O. Le tétrahydrate est issu, soit de la péritexie stable du pentahydrate, soit de la péritexie métastable de l'hydrate à 5,5 moles d'eau. Il participe aux équilibres liquide-solide jusqu'à la température de 80°C pour conduire à la formation d'un dihydrate. Ce dernier est le seul hydrate d'ailleurs confirmé par analyse thermogravimétrique d'un produit humide. Il faut ajouter que le trihydrate cité ([3]) ne semble pas se former.

Tous ces hydrates, à l'exception de l'hexahydrate impossible à conserver à la température ambiante, ont été identifiés par examen radiocristallographique.

Les équilibres invariants observés sont rassemblés dans le tableau suivant :

Nature de l'invariance.	Température (°C).	Phase en présence.
Eutectique mét.	—0,5	glace + hyd. 5,5 H_2O ⇌ liq. 5,2 %
»	—0,1	glace + hyd. 6 H_2O ⇌ liq. 1,7 %
Péritectique	+15,5	hyd. 6 H_2O ⇌ hyd. 5,5 H_2O + liq. 11,5 %
»	44	hyd. 5,5 H_2O ⇌ hyd. 5 H_2O + liq. 57,5 %
» mét.	55	hyd. 5,5 H_2O ⇌ hyd. 4 H_2O + liq. 71,2 %
»	66	hyd. 5 H_2O ⇌ hyd. 4 H_2O + liq. 71,0 %
»	80	hyd. 4 H_2O ⇌ hyd. 2 H_2O + liq. 70,0 %

En conclusion, cinq hydrates sont identifiés; ils montrent 6, 5,5, 5, 4 et 2 molécules d'eau. Seul l'hydrate à 5,5 moles d'eau était connu, par contre un trihydrate mentionné ([3]), ne semble pas participer aux équilibres liquide-solide. Les travaux antérieurs de Loprest et coll. ([2]) concernent, en partie du moins, des solutions non saturées. Actuellement, nous poursuivons l'étude de déshydratation sous pression de manière à préciser l'existence d'hydrates inférieurs.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

([1]) J. Formanek, *Ann. Chem.*, 257, 1890, p. 102.
([2]) F. J. Loprest, W. L. Marshall et C. H. Secoy, *O.R.N.L.*, n° 1.848, 1955.
([3]) N. A. Orlow, *Chem. Ztg*, 31, 1907, p. 375.
([4]) G. Vuillard, *Ann. Chim.*, 1957, p. 233.
([5]) A. Potier et J. Potier, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1471.

(Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences de Rouen, 76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE MINÉRALE — *Transformation cristallographique dans l'orthotitanate de magnésium.* Note (*) de MM. **Pierre Delamoye** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les orthotitanates de magnésium, de manganèse, de fer, de cobalt et de zinc sont des spinelles inverses répondant à la formule structurale Me [MeTi]O_4 où Me désigne le métal divalent qui se partage par moitié entre les sites A et B. Cette répartition est favorable à l'établissement d'un ordre 1 : 1 en sites octaédriques; c'est ce qui se produit pour l'orthotitanate de zinc Zn [ZnTi]O_4 qui présente deux formes, l'une désordonnée cubique de groupe d'espace $Fd3m$, l'autre ordonnée, quadratique, surstructure de la précédente, de groupe d'espace $P4_122$ [(1), (2), (3)]. De même, l'orthotitanate de manganèse se présente sous deux formes cristallines, l'une cubique, l'autre quadratique [(2), (4), (5)].

Il était logique de penser que d'autres orthotitanates, spinelles inverses, pouvaient présenter une transformation ordre-désordre affectant les sites B. Or, dans un travail précédent [(6), (7), (8)] relatif à l'orthotitanate de zinc, nous avions montré que la substitution du magnésium au zinc affecte très peu l'établissement de l'ordre à longue distance qui persiste jusqu'à des taux très élevés de substitution (70 %).

De plus, pour des taux de substitution plus élevés, l'A. T. D. montre l'existence d'un ordre partiel, non caractérisé par la déformation macroscopique de la structure. Nous pensions que dans certaines conditions de traitement thermique, le spinelle $Zn_{2-x}Mg_xTiO_4$ pouvait s'ordonner de telle manière qu'il n'y ait en sites B que du titane et du magnésium (7). et que cet ordre existerait encore dans Mg [MgTi]O_4.

Nous avons examiné le cas de cet orthotitanate : quand ils sont préparés à l'air libre, par recuit dans l'état solide, à 1300°C, et refroidissement spontané à la sortie du four, les échantillons d'orthotitanate de magnésium ne comportent qu'une seule phase de structure cubique spinelle de paramètre réticulaire $a = 8{,}440$ Å : il n'y a aucune trace d'autre composé, en particulier $MgTiO_3$. Si les échantillons de Mg_2TiO_4 subissent un recuit d'un mois à 480°C, une déformation quadratique de la structure spinelle apparaît. Elle est caractérisée par les paramètres réticulaires :

$$a' = 8{,}455 \pm 0{,}003 \text{ Å} \quad \text{et} \quad c' = 8{,}412 \pm 0{,}005 \text{ Å}$$

déterminés sur le doublet 400-004. Malheureusement, cette évolution est accompagnée d'un léger rejet de $MgTiO_3$, phénomène antérieurement observé lors du refroidissement ménagé de Mg_2TiO_4 (9).

La déformation présentée par Mg_2TiO_4 est du même type que celle des orthotitanates de zinc et de manganèse; elle est d'amplitude voisine. Nous pensons qu'une transformation ordre-désordre affectant les sites octaédriques du spinelle est responsable de cette déformation. Nous étudions actuellement la structure de la variété quadratique de Mg_2TiO_4 et la comparerons à celle des formes ordonnées de Zn_2TiO_4 et Mn_2TiO_4.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) Y. Billiet, I. Morgenstern-Badarau, P. Poix et A. Michel, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 751.
(2) H. Vincent, J. C. Joubert et A. Durif, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1966, p. 246.
(3) Y. Billiet et P. Poix, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1967, p. 215.
(4) A. Hardy, A. Lecerf, M. Rault et G. Villers, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3462.
(5) E. F. Bertaut et H. Vincent, *Solid State comm.*, 6, 1968, p. 269, 275.
(6) P. Delamoye, Y. Billiet, I. Morgenstern-Badarau et A. Michel, *Bull. Soc. franç. Minér.-Cristal.*, 90, 1967, p. 585.
(7) P. Delamoye, *Thèse 3e cycle*, Orsay, 1968.
(8) P. Delamoye, Y. Billiet et A. Michel (sous presse).
(9) Y. Billiet, P. Poix et A. Michel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1963, p. 2196.

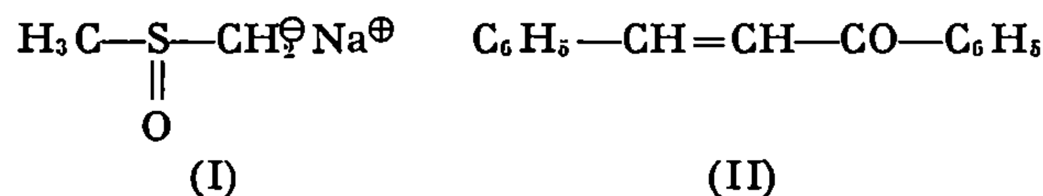
(*Laboratoire de Chimie minérale*,
Bâtiment n° 420,
Faculté des Sciences, 91-*Orsay*, *Essonne*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sulfoxyde cyclique obtenu par condensation de la benzalacétophénone avec le diméthylsulfoxyde (DMSO)* (¹). Note (*) de

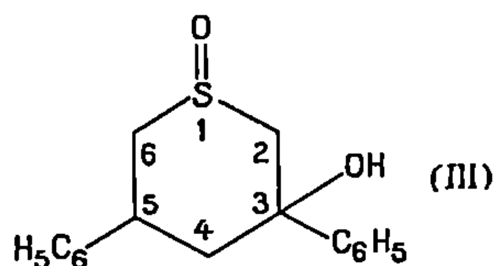
MM. **Jean-Albert Gautier**, **Marcel Miocque**, **Michel Plat**, **Henri Moskowitz** et Mme **Janine Blanc-Guénée**, présentée par M. Georges Champetier.

La condensation dans l'ammoniac liquide de l'anion dimsyle (I) avec la benzalacétophénone donne naissance à un diphényl-3.5 oxy-1 thiacyclohexanol-3 dont la structure est démontrée grâce à des arguments spectrographiques.

Au cours de recherches dans la série des sulfoxydes, nous avons fait réagir le monoanion diméthylsulfinyle (I) sur la benzalacétophénone (II) selon la technique décrite dans un autre recueil (²).



A l'issue de cette réaction dont les aspects préparatifs seront précisés ultérieurement, nous avons isolé avec un faible rendement (15-20 %) une substance cristallisée pour laquelle nous proposons la formule (III).



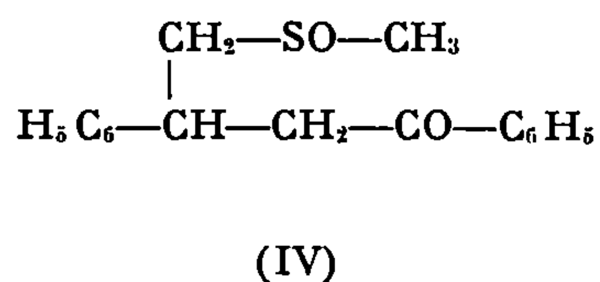
La présente Note rassemble les arguments propres à justifier cette structure.

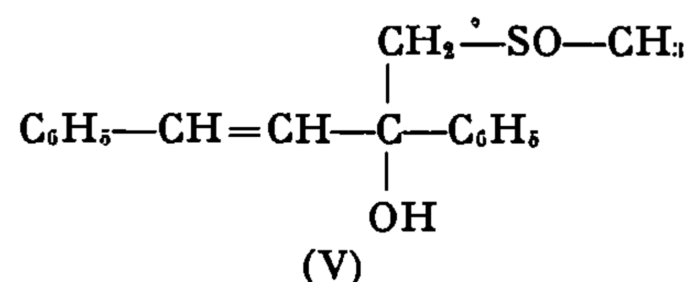
L'analyse élémentaire et la spectrométrie de masse mettent en évidence la formation, par condensation additive de la benzalacétophénone et du DMSO, du composé de formule brute $C_{17}H_{18}O_2S$ de masse M = 286.

Analyse élémentaire :

	C%.	H%.	O%.	S%.
Calculé	71,30	6,30	11,20	11,20
Trouvé	71,49	6,35	11,35	10,90

Outre le composé (III), résultant d'une bicondensation, deux produits de monocondensation (IV) et (V) pouvaient répondre à cette formule brute.



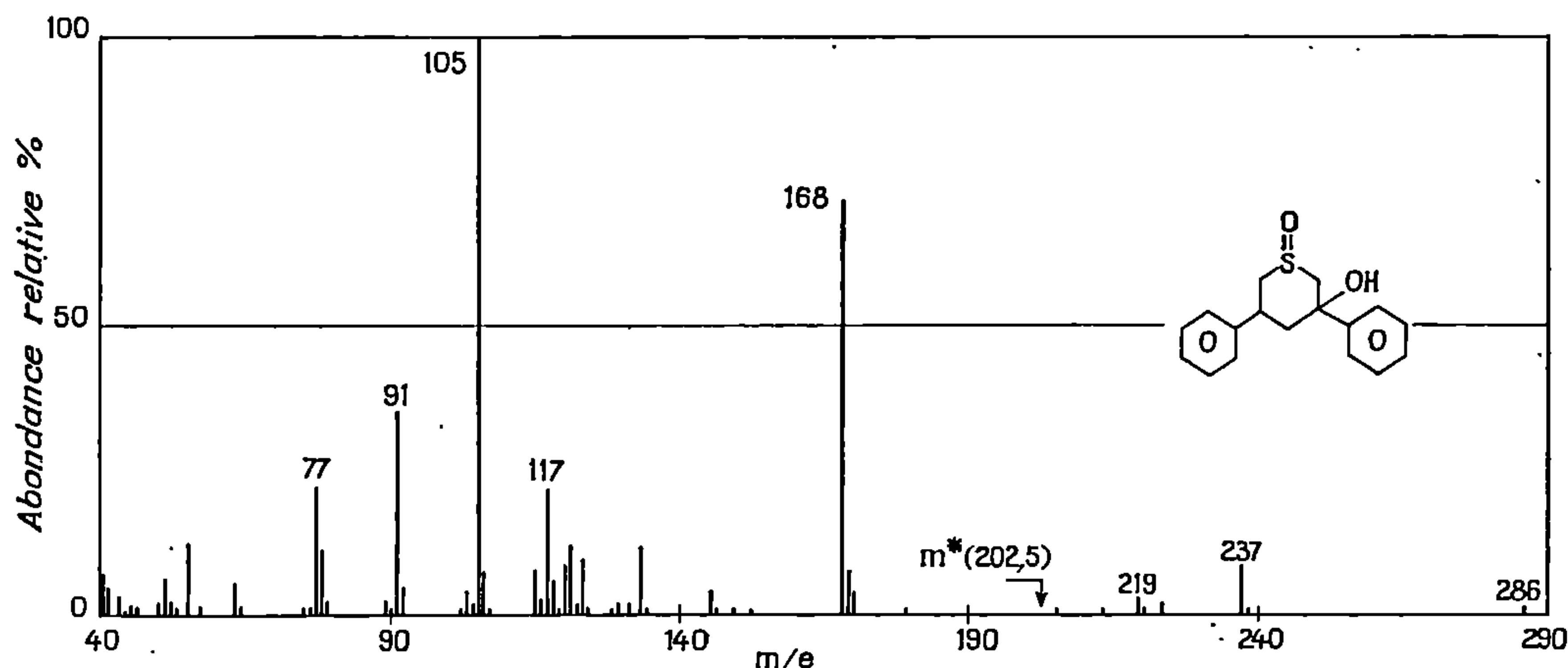


Ces deux hypothèses sont éliminées par des arguments spectrographiques.

— Le spectre infrarouge ([3]) ne présente pas la bande carbonyle conjugué vers 1680 cm^{-1} non plus que la bande d'insaturation vers 1640 cm^{-1} que laisseraient respectivement prévoir les structures (IV) et (V).

— Le spectre de R.M.N. ([4]) ne révèle ni protons oléfiniques, ni groupement $-SO-CH_3$ (à $2{,}70.10^{-6}$).

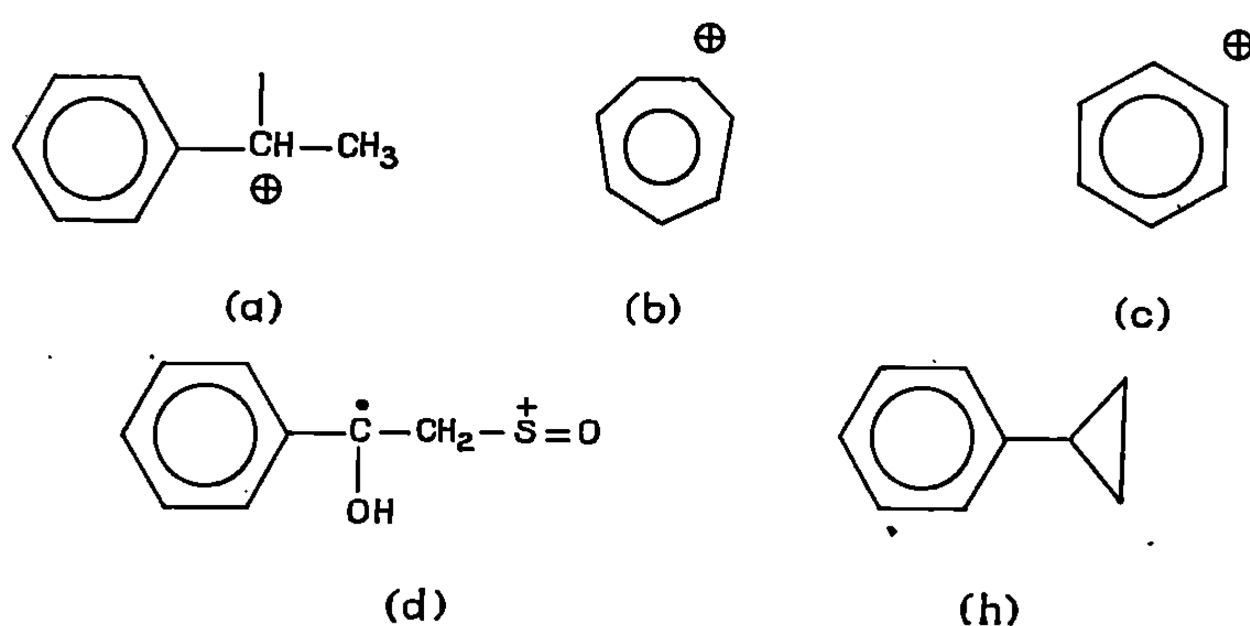
En revanche, l'absorption infrarouge à 3 240 cm^{-1} indique la présence d'une fonction alcool; le spectre de R.M.N. permet d'ailleurs de préciser



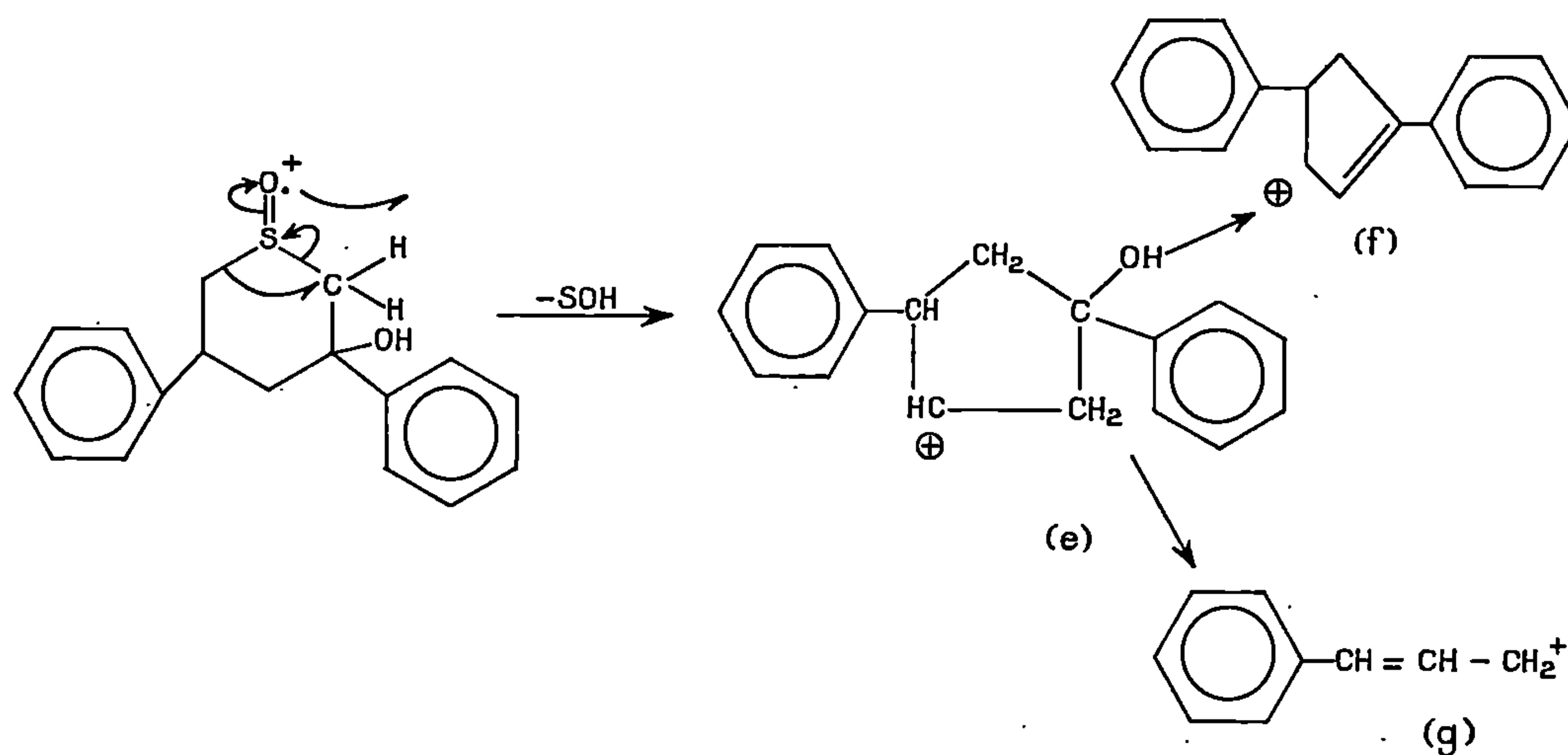
qu'il s'agit d'un OH tertiaire : singulet à $5{,}75.10^{-6}$ (solution dans le d_6-DMSO) ([5]).

Le groupement CH_2 en 2 apparaît également en R.M.N. sous forme d'une figure AB ($\delta_A = 3{,}80.10^{-6}$, $\delta_B = 2{,}93.10^{-6}$, $J_{AB} = 14$ Hz).

— Sur le spectre de masse ([6]) enfin (*fig.*), des pics importants traduisent une fragmentation compatible avec la structure (III). L'ion *a* ($m/e = 105$), représenté par le pic de base du spectre, est formé par rupture du cycle au voisinage du groupement sulfoxyde avec migration d'un atome d'hydrogène [([7]), ([8]), ([9])]. Sa présence, jointe à celle des ions *b* ($m/e = 91$) et *c* ($m/e = 77$), confirme l'enchaînement $H_5C_6-\underset{|}{C}H-CH_2-SO-$



La structure *d* est attribuable à l'ion à nombre impair d'électrons de masse $m/e = 168$, représentant 74 % du pic de base, formé lors de l'élimination du fragment neutre *h*. Il est intéressant de noter ici que des pics mineurs $e (m/e = 237)$, $f (m/e = 219)$ et $g (m/e = 117)$ sont consécutifs à l'élimination du groupement SOH, déjà signalée [(9), (10)]. La présence du pic métastable $m^* = 202{,}5$ montre que l'ion insaturé *f* se forme à partir de l'ion *e*



(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 15161 déposé le 27 janvier 1969, ouvert à la demande des auteurs en la séance du 21 juillet 1969.

(2) J. A. Gautier, M. Miocque, H. Moskowitz, J. Blanc-Guénée, *Ann. Pharm. franç.* (à paraître (11)).

(3) Enregistré sur « Perkin-Elmer » Infracord.

(4) Enregistré sur « Varian » A-60 par Mme Zuber. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million à partir du signal du T. M. S. échantillon interne.

(5) O. L. Chapman et R. W. King, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 1256.

(6) Enregistré sur « A. E. I. » MS 9 à l'I. C. S. N., Gif-sur-Yvette, par M. Cosson.

(7) I. D. Entwistle, R. A. W. Johnstone et B. J. Millard, *J. Chem. Soc.*, (C), 1967, p. 302.

(8) J. M. Bowie, D. H. Williams, S. O. Lawesson, J. O. Madsen, C. Nolde et G. Schroll, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 3515.

(9) R. G. Gillis et J. L. Occolowitz, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 1997.

(10) A. A. Kutz et S. J. Weininger, *J. Org. Chem.*, 1968, p. 4070.

(11) Publiée, 27, 1969, p. 303.

(Laboratoires de Chimie organique et Pharmacie galénique de la Faculté de Pharmacie 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des radicaux formés au cours de la thermolyse d'esters β-cétoniques cycliques.* Note (*) de MM. **Berdj S. Kirkiacharian, René Santus, Marius Ptak** et **Maurice Baran-Marszak**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chauffage d'esters β-cétoniques cycliques donne lieu à la formation de radicaux libres décelables par résonance paramagnétique électronique. La structure hyperfine des radicaux obtenus par chauffage de la chromanone-3 carboxylate d'éthyle-4 permet de caractériser les produits intermédiaires de la thermolyse.

Introduction. — Au cours de précédents travaux [(1) à (7)], nous avons étudié le comportement thermique de différents esters maloniques ou cyanacétiques substitués ou non sur le groupement méthylène et celui des aroylacétates d'éthyle. Nous avons mis en évidence, dans certains cas, la formation de radicaux libres par résonance paramagnétique électronique (R. P. E.). La nature des espèces radicalaires n'avait pu être établie par suite de l'absence de structure hyperfine bien résolue dans les conditions où nous avions opéré.

Pour tenter de préciser la structure des radicaux pouvant se former par thermolyse, deux esters β-cétoniques aromatiques : la diméthoxy-6.7 chromanone-3 carboxylate d'éthyle-4 et la chromanone-3 carboxylate d'éthyle-4 (I) ont été étudiés. La conjugaison entre les doubles liaisons de ces composés doit *a priori* stabiliser le radical obtenu par thermolyse et par suite, favoriser sa détection et son étude.

Méthodes expérimentales. — Ces dérivés sont chauffés dans la cavité même d'un spectromètre « Varian » 4502-02. Les températures sont mesurées à l'aide d'un thermocouple préalablement étalonné (3). Le champ magnétique est déterminé à l'aide du fluxmètre « Varian » F 8. La température est maintenue constante pendant l'enregistrement du spectre de R. P. E., de façon à se trouver en régime stationnaire.

Résultats et discussions. — A 180°C, la chromanone-2 carboxylate d'éthyle peut donner, par thermolyse, plusieurs réactions plus ou moins réversibles. La température atteinte permet d'obtenir une concentration suffisante en radicaux et une viscosité faible du milieu nécessaire à l'observation d'une structure hyperfine. Les radicaux sont obtenus par chauffage du produit pur et la diminution de la température vers 100°C produit la disparition de la structure hyperfine. Le spectre R. P. E. obtenu vers 180°C semble indiquer que nous sommes en présence de deux espèces radicalaires A et B (*fig.* 1 *a*). On peut le décomposer de la façon suivante.

1° Le radical A présente un doublet dû à l'interaction d'un électron avec un noyau d'hydrogène de spin 1/2 ($a_H = 10$ Gs), probablement le proton H_α sur la formule (VI) de la figure 2. Chaque raie de ce doublet est elle-même décomposée en trois raies d'intensité relative 1/2/1, c'est-

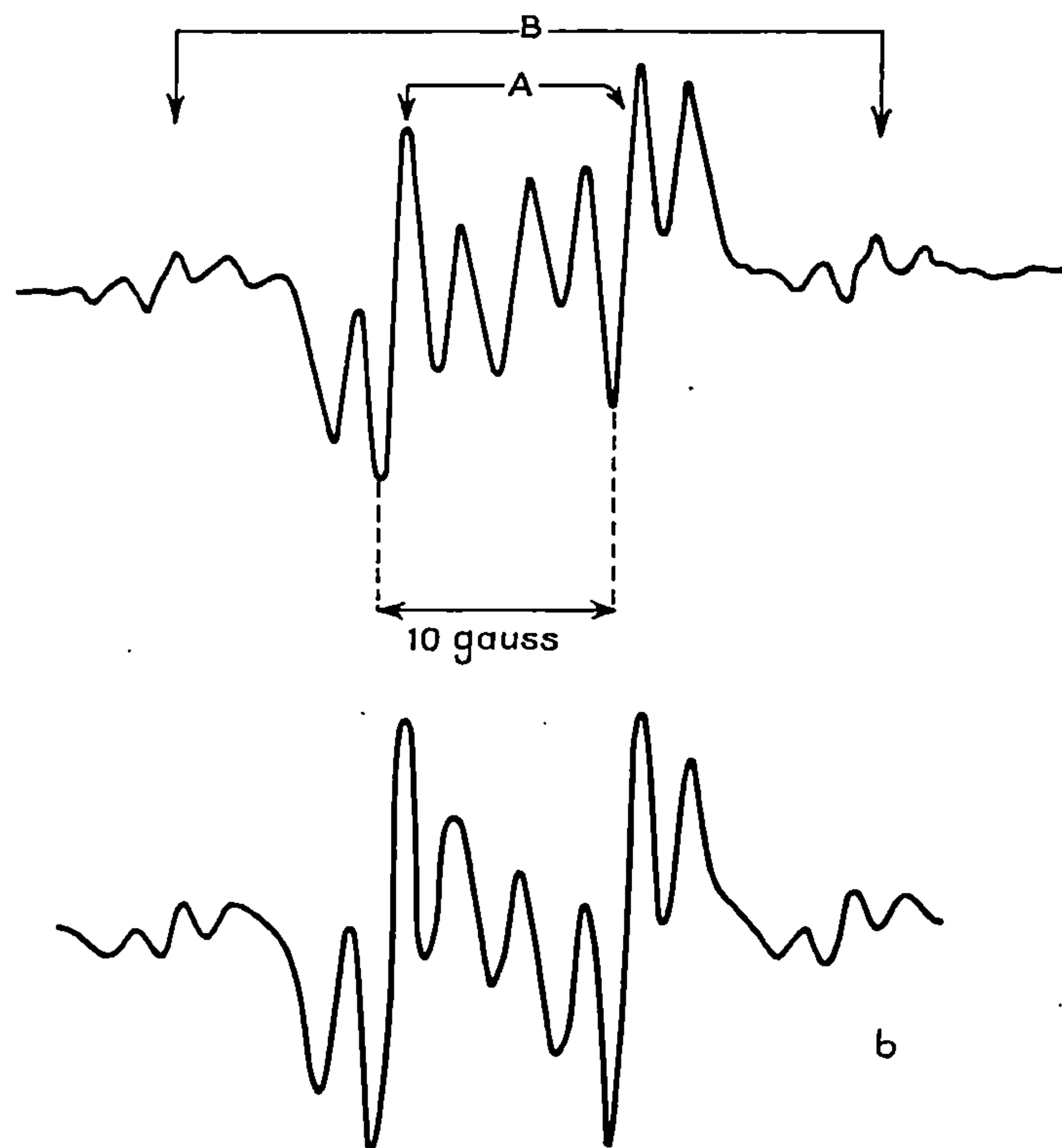


Fig. 1.

(*a*) Spectre R.P.E. obtenu à 180°C à partir de la chromanone-3 carboxylate d'éthyle 4 dans la région de $g = 2$.

(*b*) Spectre R.P.E. théorique calculé à partir des données expérimentales de la figure 1 *a*.

à-dire qu'il existe un second couplage plus faible (a'H = 2,2 Gs) avec deux atomes d'hydrogène équivalents [protons H_β sur la formule (VI), *fig.* 2].

La structure de ce radical pourrait correspondre à celui de l'un des quatre intermédiaires (III), (IV), (V) ou (VI) (*fig.* 2).

L'importance de la position β sur le cycle aromatique est confirmée par la thermolyse du dérivé diméthoxylé en position β et γ qui produit un spectre R. P. E. différent de celui produit à partir du dérivé (I). Le spectre de résonance magnétique nucléaire (R. M. N.), obtenu à 25°C à partir de cet ester, indique que celui-ci se trouve sous une forme entièrement énolisée (II) et permet d'écarter les structures (III) et (IV). En effet ce spectre présente un singulet à $13,2.10^{-6}$, qui correspond à un proton énolique. La deutériation de l'hydroxyle en position 3 ne produit pas de modification de l'allure générale du spectre R. P. E. ni l'apparition de nouvelles raies.

Les structures (V) et (VI) peuvent donc être plus facilement retenues. Par ailleurs, sur le plan de la réaction chimique, les intermédiaires (IV)

ou (V) ne permettent pas d'expliquer l'accès aux molécules pyroniques du type des roténoïdes par chauffage de cet ester avec des phénols [4]. Le radical (VI) répond, par contre, à l'ensemble des données physico-chimiques et sa possibilité de formation se trouve confirmée par la présence d'un pic $m/e = 175$ (M-45), provenant de l'élimination d'un groupement éthoxyle (C_2H_5O), en spectrographie de masse. Notons que ce mode de fragmentation est général et a pu être observé dans le cas d'une série d'esters β-cétoniques [8].

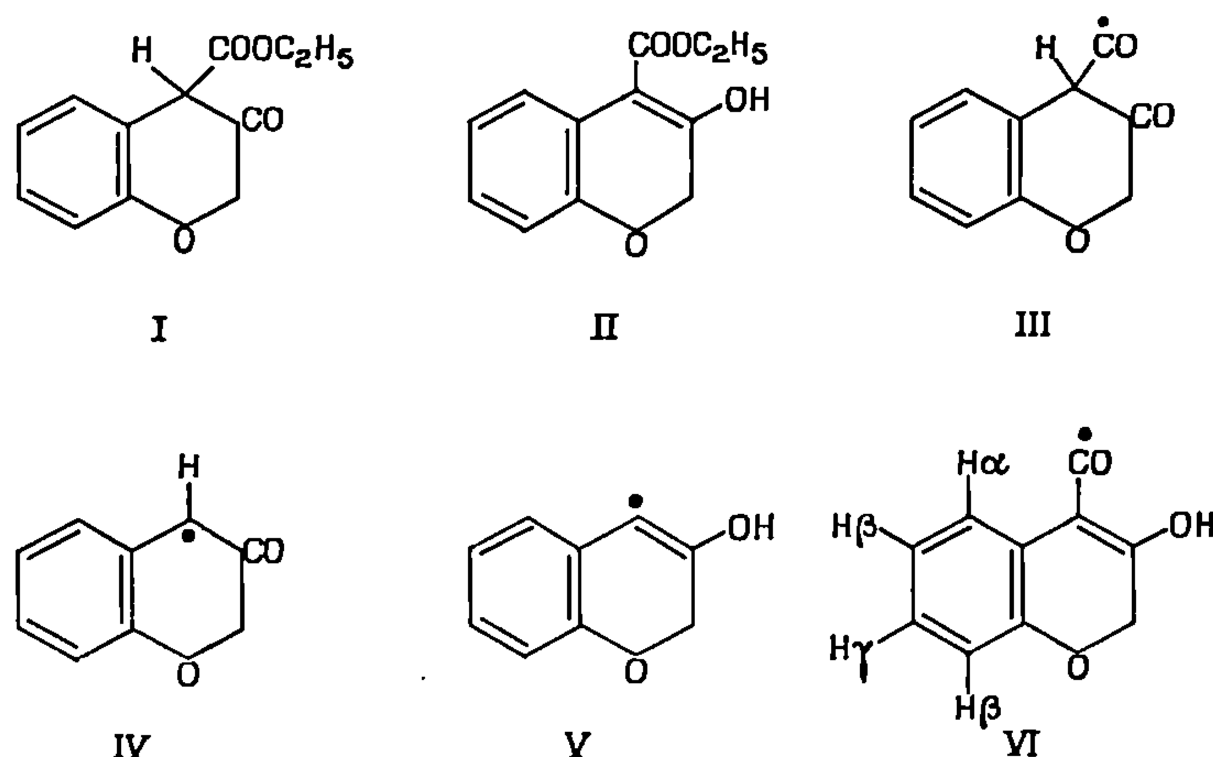


Fig. 2.

2° Le spectre B peut s'expliquer par une interaction d'un électron avec deux protons équivalents, ce qui nous donne trois raies (a''H=14,4 Gs) d'intensité 1/2/1. Ces trois raies sont elles-mêmes dédoublées en trois autres raies d'intensité 1/2/1 dues à un couplage faible (a'''H = 2,1 Gs) avec deux autres protons équivalents. Ces données nous permettent d'envisager la possibilité d'un radical formé par fragmentation de l'édifice hétérocyclique. En effet, la concentration de ce signal croît pendant la durée de l'expérience et ceci confirme qu'il s'agit vraisemblablement d'un produit de dégradation. Une élévation de température au-delà de 180°C se traduit également par l'augmentation de la concentration de ce même radical.

En utilisant les constantes de couplage et les largeurs de raies du spectre expérimental, nous avons reproduit théoriquement le spectre R. P. E. de la figure 1 *a* en le calculant à l'aide d'un ordinateur I. B. M. 1130. Nous avons attribué une forme gaussienne ou une forme lorentzienne aux raies de résonance. Sur la figure 1 *b* est donné, à titre d'exemple, pour comparaison avec le spectre expérimental, le spectre obtenu en admettant une forme de raie à la fois lorentzienne et gaussienne (1 : 1 en proportion). Les deux spectres concordent assez bien et ceci semble vérifier la validité de nos hypothèses.

Les exemples que nous venons d'étudier et ceux précédemment obtenus, semblent indiquer que des radicaux libres interviennent au cours des condensations non catalysées permettant d'accéder aux hétérocycles oxygénés (hydroxy-4 coumarines substituées en position 3, flavones), selon la méthode de Mentzer. De plus, ils permettent d'envisager le radical (VI) comme étant un intermédiaire possible dans la synthèse des roténoïdes ([4]).

L'étude des radicaux, pouvant se former en partant d'une série de chromanone-3 carboxylate d'éthyle-4 substituées sur différents sommets, est actuellement en cours et permettra sans doute dans un proche avenir de confirmer la structure des radicaux libres ayant fait l'objet de la présente Note.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

([1]) B. Kirkiacharian, M. Ptak, R. Santus et C. Mentzer, *Comptes rendus*. 263, série C, 1966, p. 439.

([2]) B. Kirkiacharian, *Thèse de Doctorat ès-sciences*, C.N.R.S. n° A O 1047, Paris, 1966.

([3]) Le Spectromètre utilisé est un « Varian » 4502-02, muni d'un dispositif à température variable.

([4]) M. Baran-Marszak, J. Massicot et C. Mentzer, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 173.

([5]) B. Kirkiacharian et C. Mentzer, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2030.

([6]) B. Kirkiacharian, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 788.

([7]) B. Kirkiacharian (à paraître).

([8]) R. I. Reed et V.V. Takhistov, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 2807.

(*Laboratoire de Chimie, associé au C.N.R.S.*,
63, *rue Buffon*, 75-*Paris*, 5e,
et *Centre de Biophysique moléculaire*,
45-*Orléans La Source, Loiret*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acides hydroxy-4 benzylidène-2 butanoïques et leurs amides.* Note (*) de M. **Jacques Guyot** et Mlle **Suzanne Ducher**, présentée par M. Georges Champetier.

Les benzylidène-2 butanolides permettent d'obtenir, par hydrolyse et ammonolyse, les acides-alcools et amides-alcools correspondants.

Acides hydroxy-4 benzylidène-2 butanoiques. — Les solutions aqueuses bouillantes de soude (0,1 à 2 N) dissolvent lentement (1 à 2 h) les benzylidène-2 butanolides, préparés par condensation, en présence d'alcoolates, d'aldéhydes benzoïques substitués et de butanolides selon la technique de Reppe [1] et Zimmer [2]. Après refroidissement à 0°C, l'acidification par un large excès de H_2SO_4 2 N permet d'isoler l'acide, avec un rendement moyen de 95 %. La recristallisation du solide se fait dans l'acétate d'éthyle.

Le tableau I résume les caractéristiques principales de ces acides.

Les points de fusion sont des points de fusion instantanés : à chaud, l'acide alcool se cyclise très facilement en olide, et le point de fusion varie avec la vitesse de montée de la température.

Hydroxy-4 benzylidène-2 butane amides. — L'ouverture du cycle lactonique, selon la méthode de Gätzi et Reichstein [3], conduit généralement à l'amide-alcool.

Une solution (ou une suspension) de 1 à 2 g de lactone dans 50 à 100 cm³ de méthanol anhydre est saturée par NH_3 sec, à froid : pour le benzylidène-2

Tableau I.

X—C_6H_4—C(H)=C(—CH_2—CH_2OH)(COOH)

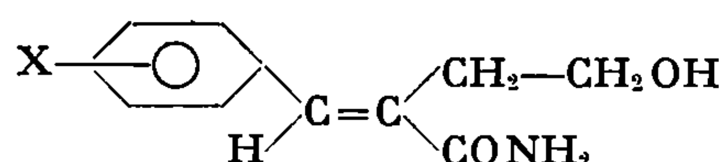
		X = H.	X = 2-OH.	X = 4-OCH$_3$.	X = 4-NO$_2$.
Fusion		128,5°C.	150°C.	149°C.	176°C.
Analyse		$C_{11}H_{12}O_3$.	$C_{11}H_{12}O_4$.	$C_{12}H_{14}O_4$.	$C_{11}H_{11}NO_5$.
C %	th	68,75	41,90	64,86	55,69
	tr	68,48	41,94	64,64	55,65
H %	th	6,25	3,49	6,30	4,64
	tr	6,28	3,54	6,32	4,64
N %	th	–	–	–	5,90
	tr	–	–	–	6,22
Acidité	th	192	–	222	236
	tr	193	–	222	237

Sel d'argent....		$C_{11}H_{11}O_4Ag$.	$C_{12}H_{13}O_4Ag$.	$C_{11}H_{10}NO_5Ag$.
C % th...............	–	41,90	43,76	38,37
C % tr...............	–	41,94	43,60	37,87
H % th...............	–	3,49	3,95	2,90
H % tr...............	–	3,54	4,21	2,78
Spectre infrarouge (KBr) :				
OH alcool (cm^{-1})....	3 425	3 450 3 250 phénol	3 333	3 390
OH acide...........	3 000 2 500-2 700	3 000 2 500-2 700	– 2 500-2 700	– 2 500-2 700
C=O.................	1 672	1 678	1 667	1 689
C—O alcool..........	1 040	1 047 1 200 phénol	1 040	1 042
C—O acide...........	1 274	1 250	1 250	1 242
O—H déformation.....	925	915	930	910
Noyau aromatique.....	1 582 1 493 1 449 770 (mono-substitué)	1 613 – 1 449 760 (ortho-substitué)	1 610 1 572 1 515 820 (para-disubstitué)	1 600 1 504 1 400 819 (para-disubstitué)
NO_2.................	– –	– –	– –	1 515 1 346

butanolide à 0°C; pour le [méthoxy-4 benzylidène]-2 butanolide et l'[hydroxy-2 benzylidène]-2 butanolide à — 20°C. Après 8 à 15 jours à 0°C en flacon fermé, l'élimination du solvant permet d'isoler l'amide. La recristallisation du solide se fait dans le benzène ou dans un mélange benzène-alcool.

Par contre, l'ammonolyse, dans les mêmes conditions, du [nitro-4 benzylidène]-2 butanolide laisse environ 75 % du produit inaltéré, à côté

TABLEAU II.



	X = H.	X = 2-OH.	X = 4-OCH₃.
Fusion.....	115°C.	145°C.	135°C.
Analyse....	$C_{11}H_{13}NO_2$.	$C_{11}H_{13}NO_3$.	$C_{12}H_{15}NO_3$.
C % th.............	69,10	63,76	65,15
C % tr.............	68,98	63,20	64,75
H % th.............	6,80	6,28	6,78
H % tr.............	6,79	6,22	6,35
N % th.............	7,53	6,76	6,33
N % tr.............	7,17	6,63	6,58

de goudrons noirâtres indistillables et incristallisables, desquels nul composé défini n'a pu être isolé.

(*) Séance du 22 septembre 1969.

(1) W. REPPE, *Ann.*, 596, 1955, p. 183.
(2) H. ZIMMER et J. ROTHE, *J. org. Chem.*, 24, 1959, p. 28.
(3) K. GÄTZI et T. REICHSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, 20, 1937, p. 1298.

(*Laboratoire de Chimie organique VI,*
Faculté des Sciences,
Groupe de recherches
sur la réactivité des systèmes insaturés,
17 *ter, rue Paul-Collomp,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Hétérocyclisation radicalaire et ionique de thiols acétyléniques.* Note (*) de MM. **Jean-Marie Surzur**, **Claude Dupuy**, **Michel-Pierre Crozet** et Mme **Nicole Aimar**, transmise par M. Henri Normant.

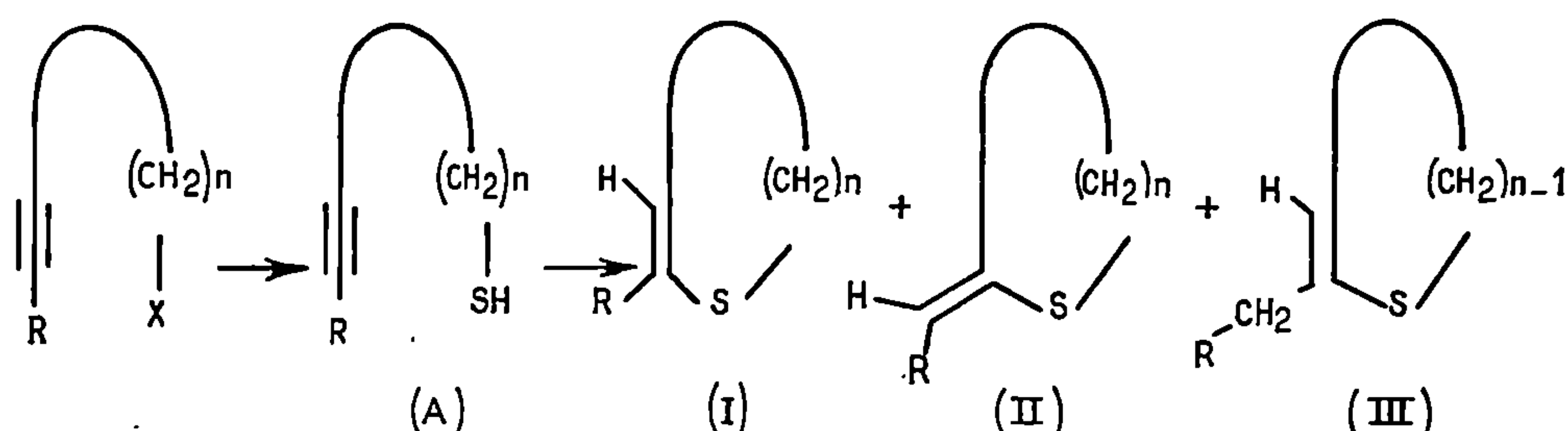
Les thiols acétyléniques, de formule générale R—C≡C—$(CH_2)_n$—SH, soumis à des conditions de formation du radical thiyle conduisent à des hétérocycles sulfurés éthyléniques. Dans le cas où R = H il se forme préférentiellement l'hétérocycle résultant d'une attaque du radical thiyle sur le carbone terminal de la triple liaison. Bien que les rendements soient souvent modestes, cette réaction semble très générale puisqu'il a été possible de l'étendre à la synthèse d'hétérocycles à neuf chaînons.

Si les réactions de cyclisation radicalaire par addition intramoléculaire sur une double liaison ont fait l'objet de nombreux travaux [([1]), ([2])], par contre, les réactions d'addition radicalaire intramoléculaire sur une triple liaison ont été très peu étudiées. La cyclisation d'organométalliques acétyléniques a été observée et un mécanisme radicalaire a été proposé dans certains cas ([3]). L'étude comparée de la cyclisation radicalaire des cyanoesters éthyléniques et acétyléniques ([1]) a conduit à des résultats intéressants en particulier en ce qui concerne l'orientation de l'addition puisque, lorsque les deux possibilités existent, les composés acétyléniques conduisent exclusivement aux cycles à sept chaînons et les composés éthyléniques aux cycles à six chaînons.

L'étude du comportement des thiols acétyléniques semblait pouvoir apporter une contribution intéressante à la compréhension du mécanisme de ces réactions ainsi qu'une voie de synthèse commode d'hétérocycles sulfurés éthyléniques. En effet, d'une part il a été montré ([2]) que les thiols éthyléniques pouvaient conduire par cyclisation radicalaire à des cycles à sept chaînons. D'autre part, les conditions d'addition intermoléculaire de thiols sur des composés acétyléniques sont relativement bien connues, aussi bien dans des conditions nucléophiles ([4]) que radicalaires ([5]). Nous pouvions donc espérer observer un comportement différent des thiols acétyléniques soumis à ces deux types de conditions, et obtenir ainsi une confirmation du mécanisme d'addition radiclaire intramoléculaire qui aurait pu être en compétition avec la cyclisation nucléophile observée par différents auteurs dans le cas des alcools [([6a]), ([6b])]· des amines ([6c]), des thiols ([6d]), et des esters acétyléniques ([6e]).

Les thiols acétyléniques (A) ont été synthétisés par hydrolyse alcaline des sels de thiourium préparés à partir des halogénures correspondants. Il est nécessaire d'effectuer cette hydrolyse dans des conditions douces

(solution d'ammoniaque à 28 %, température inférieure à 50°C) de façon à éviter la réaction de cyclisation nucléophile. D'autre part, en raison de leur fragilité thermique les thiols (A) doivent être distillés à une température aussi basse que possible, sous atmosphère d'azote et en présence d'hydroquinone; dans ces conditions, ils peuvent être obtenus avec des rendements de 60 à 65 % et un degré de pureté chromatographique supérieur à 95 %, les hétérocycles (II) et (III) étant alors les seules impuretés notables. Toutefois, certains se polymérisent rapidement même s'ils sont maintenus à -15°C. Les produits obtenus par cyclisation sont décrits dans le schéma suivant (X = halogène) :



Ces produits ont été identifiés par analyse élémentaire et spectroscopique (infrarouge, ultraviolet, R. M. N.), et certains cycles ont été préparés par d'autres méthodes.

Les principaux résultats sont consignés dans le tableau, les rendements indiqués sont ceux obtenus par chromatographie préparative en phase vapeur du distillat.

n.	R.	Mode de cyclisation.	Produits de la réaction. (A).	(I).	(II).	(III).	Polymères.
2.....	H	$h\nu$	4	Traces	–	–	44
3.....	H	Nu	Traces	–	25	–	Indéterminé
	H	Δ	»	10	–	3	47
	H	Bz_2O_2	2	15	–	6	56
	H	$h\nu$	4	48	Traces	Traces	43
	H	$h\nu$-acétone	Traces	35	»	»	43
	Me	$h\nu$	10	4	17	10	28
	Ph	$h\nu$	10	–	75	–	10
4.....	H	Nu	Traces	–	20	–	Indéterminé
	H	Δ	7	5	Traces	–	80
	H	Bz_2O_2	2	28	»	–	70
	H	$h\nu$	1	38	»	–	52
	H	$h\nu$-acétone	Traces	51	»	–	44
5.....	H	$h\nu$	»	23	–	–	51
6.....	H	$h\nu$	2	8	–	–	39

Les différents modes de cyclisation ont été les suivants :

— Cyclisation nucléophile (Nu) : Les résultats décrits dans le tableau sont obtenus en effectuant l'hydrolyse des sels de thiourium par addition lente à une solution de soude 3M maintenue à 100°C. Des essais sur les thiolates préparés à partir de (A) en utilisant l'amidure de sodium ou l'éthanolate de sodium n'ont pas permis d'isoler d'hétérocycle avec un rendement satisfaisant.

— Cyclisation radicalaire :

1° Initiation thermique (Δ) : Chauffage 30 jours à reflux d'une solution 2.10^{-3} mole/l de (A) dans le cyclohexane.

2° Initiation par le peroxyde de benzoyle (Bz_2O_2) : Une solution 3.10^{-2} mole/l de (A) (5 à 10 g) dans le cyclohexane est additionnée en 24 h à 2 l de cyclohexane à reflux, parcouru par un léger courant d'azote. En même temps on additionne par petites portions, toutes les 2 h, 8 g de peroxyde de benzoyle.

3° Initiation par irradiation ultraviolette ($h\nu$). Une solution 2.10^{-2} mole/l de (A) (5 à 10 g) dans le *n*-pentane est additionnée en 8 h à 300 cm^3 de *n*-pentane à reflux parcouru par un léger courant d'azote et irradié à l'aide d'une lampe plongeante « Hanau » Q 81. L'irradiation est ensuite poursuivie pendant 20 h environ.

4° Initiation par irradiation ultraviolette en présence d'acétone : On opère comme précédemment, en additionnant toutes les 3 h 1 cm^3 d'acétone.

L'examen du tableau montre que lorsque R = H, la réaction d'addition radicalaire intramoléculaire se fait dans tous les cas préférentiellement sur le carbone terminal de la triple liaison : c'est ainsi que par irradiation ultraviolette en présence ou non d'acétone, on obtient exclusivement les thiacyclènes (I) avec les rendements respectifs 48 % (6 chaînons), 51 % (7 chaînons), 23 % (8 chaînons), 8 % (9 chaînons). Il semble hors de doute que les produits obtenus résultent bien d'une cyclisation radicalaire. En effet, dans des conditions nucléophiles, les thiols (A) (R = H, $n = 2,3$), conduisent exclusivement aux hétérocycles (II).

Dans le cas où R = Me ($n = 3$) on obtient par irradiation ultraviolette un mélange d'hétérocycles (I) et (II) (ainsi que (III) dont le mécanisme de formation n'est pas encore élucidé) qui résulteraient de l'attaque du radical thiyle sur l'un ou l'autre des atomes de carbone de la triple liaison. Dans le cas où R = Ph ($n = 3$), on isole uniquement, et cette fois avec un excellent rendement (75 %), l'hétérocycle (II); ce résultat peut s'interpréter par la stabilisation apportée par le cycle aromatique au radical vinylique intermédiaire.

Cette étude préliminaire sur la cyclisation des thiols acétyléniques confirme donc les possibilités synthétiques offertes par les réactions d'addi-

tion intramoléculaire sur triple liaison pour la synthèse de cycles moyens. Elle confirme également que le cours de la réaction est différent suivant que l'addition se fait sur double ou sur triple liaison.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) M. Julia, *Record of Chem. Progress*, 25 (1), 1964, p. 3.

(2) J.-M. Surzur, M.-P. Crozet et C. Dupuy, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 610.

(3) (*a*) S. Kandill et R. Dessy, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3027; (*b*) H. Ward, *Ibid.*, 89, 1967, p. 5517; (*c*) M. Richey et A. Rothman, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1457; (*d*) J. Crandall et D. Keyton, *Ibid.*, 1969, p. 1653.

(4) W. Truce, H. Kleim et K. Kruse, *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 1961, p. 4636.

(5) A. Oswald et K. Griesbaum, *The chemistry of organic sulfur compounds*, édité par Kharasch, *Perg. Press.*, 2, 1967, p. 246.

(6) (*a*) A. Bottini et E. Böttner, *J. Org. Chem.*, 31, 1966, p. 389; (*b*) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 1872; (*c*) K. Campbell, F. Fatora et B. Campbell, *J. Org. Chem.*, 17, 1952, p. 1142; (*d*) A. Malte et C. Castro, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 6770; (*e*) G. Eglinton et M. Whitting, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 3002.

(Laboratoire de Structure
et Réactivité en série hétérocyclique
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences,
Saint-Jérôme, 13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition du diazométhane sur les composés acétyléniques du silicium, germanium et étain.* Note (*) de MM. **Georges Guillerm** et **Minh Lequan**, transmise par M. Henri Normant.

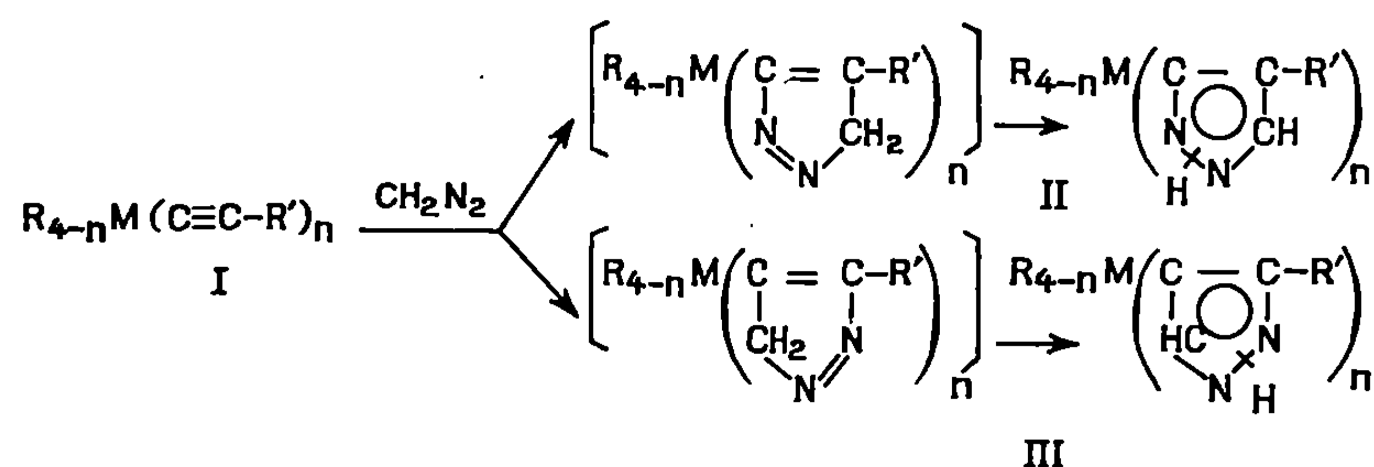
La cycloaddition du diazométhane a été effectuée sur les composés du type $R_{4-n}M(C{\equiv}C{-}R')_n$. Le sens de l'addition est déterminé par la nature de R'. Lorsque R' = H, cette addition conduit aux pyrazoles attendus substitués en 3-(5) conformément aux polarisations induites sur la triple liaison par les éléments de la colonne IV *b*. Par contre, lorsque R' = C (O) OCH_3, on observe deux produits d'addition, le produit majoritaire étant le pyrazole ayant le groupement méthoxycarbonyle en position 4.

Les structures ont été déterminées par spectroscopie infrarouge et R. M. N. ou par coupure chimique.

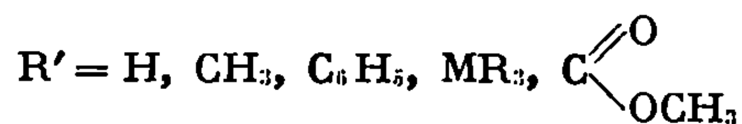
L'étude des propriétés physiques (moment dipolaire, spectres infrarouge et R. M. N.) des dérivés alcynylés des éléments de la colonne IV *b* montre que l'hétéroatome influe fortement sur la répartition électronique du système insaturé [(1) à (5)].

La cycloaddition sur ces composés, de dipoles 1-3, devrait pouvoir permettre de préciser le sens de polarisation de la triple liaison.

L'addition du diazométhane sur les composés (I) conduit, suivant la nature de R', à la formation du pyrazole (II) ou à un mélange des deux isomères (II) et (III).




$R = CH_3,\ C_2H_5,\ C_6H_5$


$R' = H,\ CH_3,\ C_6H_5,\ MR_3,\ C(O)OCH_3$


M = Si, Ge, Sn


$n = 1$ ou 2

Les pyrazolénines intermédiaires n'ont jamais pu être isolées, elles s'isomérisent en pyrazoles (II) ou (III) caractérisés par la présence d'une vibration N-H dans la région 3 200 cm^{-1}.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

R.	M.	R'.	n.	Type de pyrazole ([a]).	F(°C).	Rdt (%).
CH_3......	Si	H	1	(II)	80	100 (*)
CH_3......	Si	H	2	(II)	134	100
C_6H_5.....	Si	H	1	(II)	210	100
C_6H_5.....	Si	H	2	(II)	220	100
CH_3......	Si	C_6H_5	1	(II)	124	20 (**)
CH_3......	Si	CH_3	1	(II)	–	1 (**)
CH_3......	Si	$Si(CH_3)_3$	1	(II)	116	60 (***)
CH_3......	Si	$C(O)OCH_3$	1	+ { (II)	–	80 (*)
				(III)	–	20
CH_3......	Ge	H	1	(II)	84	100 (*)
C_6H_5.....	Ge	H	1	(II)	202	100
CH_3......	Sn	H	1	(II)	68	100
C_6H_5.....	Sn	H	1	(II)	170	100
C_6H_5.....	Sn	C_6H_5	1	(II)	144	20 (**)
C_6H_5.....	Sn	$Sn(C_6H_5)_3$	1	(II)	174	60 (***)
C_2H_5.....	Sn	$C(O)OCH_3$	1	+ { (II)	131	80 (*)
				(III)	–	20

([a]) Les condensations ont été effectuées dans l'éther anhydre avec un léger excès de CH_2N_2 (5 %).

(*) 3 à 6 h à température ambiante.

(**) 4 semaines à température ambiante.

(***) 48 h à température ambiante.

Le diazométhane réagit sur les éthynyl-silanes, germanes et stannanes (R' = H) pour conduire à la formation de pyrazoles de type II, substitués en position 3-(5) avec un rendement quantitatif. Ces résultats sont en accord avec ceux de Petrov ([6]) pour les stannyl-pyrazoles, mais en contradiction avec celui donné par Davidsohn et Henry ([7]) dans le cas de l'addition du diazométhane sur le diphényl-diéthynyl-germane.

L'introduction d'un groupement R' = CH_3 ou C_6H_5 ralentit considérablement l'addition du diazométhane, les pyrazoles obtenus dans ce cas sont également du type (II).

Par contre, lorsque R' = C(O) OCH_3, on observe la formation de deux pyrazoles isomères (II) et (III) différant par le sens de l'addition. Le produit (II) est majoritaire, l'isomère minoritaire est le pyrazole (III) dont on pouvait attendre une formation prépondérante étant donné l'effet électro attracteur important du groupement méthoxy-carbonyle.

D'une façon générale, on admet que le sens d'addition du diazométhane sur les liaisons multiples dépend essentiellement de la nature des groupements substituants, donneurs ou accepteurs d'électrons, ou éventuellement de leur encombrement stérique.

Dans le cas des dérivés alcynylés de la colonne IV *b*, il est possible d'interpréter de cette façon les résultats sur les dérivés éthynylés, compte tenu des effets électroniques induits par le silicium, le germanium et l'étain.

L'introduction d'un groupement $R' = C_6H_5$ ou CH_3 peut laisser prévoir une diminution de la réactivité de la triple liaison due, soit à leur effet inductif, soit à leur effet stérique. Mais il est difficile d'expliquer l'orientation préférentielle constatée dans l'action du diazométhane, sur les stannyl- et silyl- propiolates de méthyle. En effet, on observe une contradiction flagrante avec le rôle attribuable aux facteurs précités. Dans le cas du diphényl-arsino-propiolate de méthyle, une addition du diazométhane dans les deux sens a également été remarquée ([8]). D'autres exemples sont connus en série carbonée [([9]), ([10])]. Les raisons de cette anomalie apparente sont actuellement en cours d'étude.

La structure des pyrazoles obtenus lors de ces condensations a été déterminée par spectroscopie infrarouge et résonance magnétique nucléaire, et, dans certains cas, par coupure chimique.

Celle du pyrazole du type (II) ($R' = H$) a été mise en évidence par la présence dans le spectre R. M. N. d'un système caractéristique AB ($J_{45} = 2$ Hz) [([11]), ([12])]. Les déplacements chimiques, dans CCl_4 ou $CDCl_3$ à dilution non infinie, des doublets correspondants aux protons H 4 et H 5 varient entre 6,32 et $6,7.10^{-6}$ pour H 4 et 7,54 et $7,70.10^{-6}$ pour H 5.

Lorsque $R' = C_6H_5$, la structure du pyrazole obtenu a été déjà établie par Birkofler dans le cas du silicium, par coupure par l'acide chlorhydrique ([13]). Pour le composé isologue de l'étain, l'acide trichloracétique conduit au phényl-4-pyrazole, identifié par son spectre R. M. N.

Dans le cas particulier où $R' = C(O)OCH_3$, la séparation des deux pyrazoles obtenus a été effectuée par chromatographie en couche mince (support silice, éluant chloroforme à 1 % de méthanol). Les attributions de structure des pyrazoles du type (II) et (III) formés sont fondées sur le déplacement chimique du proton en 3-(5) du cycle pyrazole dans les deux isomères. Pour le pyrazole du type (II), le signal du proton 3-(5) est déplacé vers les champs faibles ($8,10.10^{-6}$ pour M = Si et $8,12.10^{-6}$ pour M = Sn), par rapport à celui du pyrazole (III) ($7,6.10^{-6}$ pour M = Si et $7,5.10^{-6}$ pour M = Sn); cette variation est attribuable à la présence du groupement $C(O)OCH_3$ situé en position α du proton dans l'isomère (II).

Cette attribution de structure a été confirmée sans ambiguïté dans le cas de l'étain pour l'isomère (II) [$n = 1$, $R' = C(O)OCH_3$]. L'action de l'acide trichloracétique conduit au triéthyl-trichloro-acétoxy-stannane et au méthoxy-carbonyl-4 pyrazole, mis en évidence par R. M. N.

Ainsi, l'examen des déplacements chimiques R. M. N. des protons 3-(5) constitue un moyen commode d'étude de ces composés.

En outre, l'étude des spectres infrarouges des pyrazoles (II) et (III), $R' = C(O)OCH_3$, à différentes dilutions dans le tétrachlorure de carbone, montre l'existence d'associations par liaison hydrogène de forces différentes dans les deux isomères. Pour le pyrazole (II), la vibration N—H liée se trouve à 3 220 cm^{-1} et pour le pyrazole (III) à 3140 cm^{-1}. A une concen-

tration 5.10^{-3} mole/l, l'isomère (III) reste le plus associé. Ces faits sont en accord avec les résultats précédents; une association intramoléculaire peut être envisagée dans l'isomère (III).

(*) Séance du 22 septembre 1969.

(1) T. V. Yakoleva, A. A. Petrov et V. S. Zavgorodnii, *Opt. i. Spectrosk.*, 12, 1962, p. 198.

(2) A. A. Petrov, K. S. Mingaleva et V. S. Zavgorodnii, *Zhur. Obsh. Khim.*, 34, 1964, p. 533.

(3) R. West et C. H. Kraihanzel, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 967.

(4) R. Mathis, M. C. Sergent, P. Mazerolles et F. Mathis, *Spectro Chemica Acta*, 20, 1964, p. 1407.

(5) M. P. Simonnin, *J. Organometal. Chem.*, 5, 1966, p. 155.

(6) L. G. Sharanima, V. S. Zavgorodnii et A. A. Petrov, *Zhur. Obsh. Khim.*, 38, 1968, p. 1146.

(7) W. Davidsohn et M. C. Henry, *J. Organometal. Chem.*, 5, 1966, p. 29.

(8) J. Benaïm, *Thèse*, Paris, 1968.

(9) J. Bastide et J. Lematre, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 532.

(10) W. Kirmse et L. Horner, *Ann. Chem.*, 1, 1958, p. 614.

(11) J. K. Williams, *J. Org. Chem.*, 24, 1964, p. 1377.

(12) J. Elgero, R. Jacquier et H. C. N. Tiên Duc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1966, p. 3727.

(13) L. Birkofer et M. Franz, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 2681.

(Laboratoire de Chimie organique,
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation par transmétallation de quelques dérivés organiques du césium.* Note (*) de MM. **Noël Collignon** et **Paul Pastour**, transmise par M. Henri Normant.

Les techniques connues de préparation des composés organiques du césium mettent en œuvre, soit l'action directe du métal, soit celle d'un alcoylcésium, soit celle d'un alcoylamidure de césium [([1]), ([2])], sur un composé à hydrogène mobile.

La première méthode décrite par de Postis [([3]), ([4]), ([5])] consiste à faire réagir, sous vide, le métal sur le composé organique. Ce procédé n'est pas toujours satisfaisant : certains hydrocarbures ne réagissent pas de façon appréciable et c'est le cas, par exemple, des méthylnaphtalènes; d'autre part, les difficultés expérimentales sont grandes et l'un des inconvénients majeurs est le temps consacré à la préparation des réactions.

Nous avons utilisé la seconde méthode en travaillant, soit sous vide comme précédemment, soit sous gaz inerte à la pression ordinaire et dans un appareillage classique. Dans ce dernier cas, les difficultés technologiques sont considérablement réduites.

Il faut noter que la préparation de dérivés organiques du césium par transmétallation à partir d'un alcoylcésium semble n'avoir été que très peu utilisée depuis les études générales de Gilman ([6]) sur les réactivités comparées des composés organoalcalins.

Nous avons ainsi préparé deux séries de dérivés organiques du césium que nous avons caractérisés par carbonatation à l'aide du dioxyde de carbone solide ou par action du chlorure de benzyle.

Nous décrivons les résultats que nous avons obtenus.

1. Utilisation d'un alcoylcésium sous vide. — Les alcoylcésium employés sont le butylcésium et l'éthylcésium. Les réactions sont réalisées dans des réacteurs entièrement en verre, scellés sous haut vide suivant la technique de Fontanille et Sigwalt ([7]).

Cette méthode permet de conserver le milieu réactionnel exempt d'impuretés; le métal est introduit dans le réacteur par distillation moléculaire, puis la quantité nécessaire de di-*n*-butylmercure ou de diéthylmercure est transvasée à son contact : le butyl ou l'éthylcésium se forme et on ajoute alors le composé à hydrogène mobile en solution dans un solvant convenable.

Le tableau suivant rassemble les essais effectués :

TABLEAU I.

Nº de l'essai.	Agent métallant.	Composé métallé.	Solvant.	T (°C).
1..........	Et.Cs	CH_3	Hexane	50
2..........	Et.Cs	CH_3	»	20
3..........	*n*-But.Cs	N, CH_3	THF	20
4..........	*n*-But.Cs	CH_3, N	»	20

Les durées des essais sont 20 h (1), 12 h (2), 4 h (3) et 24 h (4). Les réactifs des dérivés du césium obtenus sont la glace carbonique pour les essais 1 et 2, le chlorure de benzyle pour les essais 3 et 4. Les produits de caractérisation isolés sont l'acide α-naphtylacétique (1), l'acide β-naphtylacétique (2), l'α-pyridyl-1 phényl-2 éthane (3) et, enfin, le β-pyridyl-1 phényl-2 éthane (4).

Remarques. — Les réacteurs sont scellés sous 10^{-5} mm de mercure et les essais sont effectués sur environ 0,01 at-g de métal.

Le dérivé mercurique est introduit en léger excès par rapport aux proportions correspondant à la réaction



$$R—Hg—R + 2\,Cs \rightarrow 2RCs + Hg.$$

2. Utilisation du *n*-butylcésium sous gaz inerte, a la pression ordinaire. — Nous avons fait réagir le butylcésium sur quelques hétérocycles dans divers solvants, à la pression ordinaire, dans un ballon à trois cols équipé d'un agitateur à joint de mercure, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et balayé par un courant d'argon. Le métal liquide est pipeté sous atmosphère inerte puis transvasé dans le réacteur sous heptane. Le réacteur est raccordé au reste du montage et le di-*n*-butylmercure en solution dans un solvant polaire est ajouté goutte à goutte sous bonne agitation à —60°C. Lorsque tout le métal a réagi, le composé organique est introduit comme précédemment. L'agitation est maintenue à cette température pendant une dizaine d'heures. Le dérivé césique obtenu est enfin carbonaté.

Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

TABLEAU II.

N° de l'essai.	Composé métallé.	Solvant.	Acide obtenu.	Rdt en acide (%).
5........	S	Heptane-DME 50/50	S COOH	12
6........	CH_3 S	Heptane-DME 50/50	CH_3 S COOH	16
7........	CH_3 S	Heptane-THF 50/50	CH_3 S COOH	24

Remarques. — 1° Jusqu'à présent l'action du potassium ou des alcoylpotassium sur le thiophène ou ses dérivés méthylés a rarement été couronnée de succès, car elle conduit à des produits de scission dans les conditions expérimentales décrites [(8), (9)]. L'emploi du rubidium ou du césium n'a pas été mentionné.

Nous avons défini des conditions de température et de solvant qui permettent de réaliser ces transmétallations par le butylcésium avec des rendements non négligeables. Un essai effectué à 0°C sur le thiophène dans le mélange heptane-éther a conduit à un rendement inférieur à 3 % en acide thiophène carboxylique-2 : ce résultat montre la nécessité de travailler à basse température et confirme l'intérêt que présentent les solvants basiques (THF ou DME) toujours favorables à la réaction, bien que l'organo-césique y soit très peu soluble.

2° Nous avons confirmé la plus grande réactivité du césium en comparant l'efficacité de la transmétallation par le butylcésium avec celle effectuée, dans les mêmes conditions, par le butylpotassium. Les rendements en acides obtenus pour des réactions analogues aux essais nos 5, 6 et 7 sont respectivement 4, 6 et 7 %.

3° Nous avons enfin noté l'importance des proportions respectives de métal et de di-*n*-butylmercure au départ. Les essais nos 5, 6 et 7 sont conduits avec une proportion molaire initiale métal/di-*n*-butylmercure égale à 2 conformément à la réaction



$$2Cs + But—Hg—But \rightarrow 2But.Cs + Hg.$$

Un essai de métallation du thiophène a été réalisé avec une proportion molaire métal/di-*n*-butylmercure égale à 4 pour compenser la formation

inévitable de l'amalgame Hg-Cs. Le rendement en acide thiophène carboxylique-2 est de 18 %.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) A. Streitwieser, R. A. Caldwell et M. R. Granger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3578 et les articles XVI, XIX, XXI, XXII, XXX, XXXI, XXXII de la série *Acidity of Hydrocarbons* publiés par Streitwieser et coll. dans la même revue en 1965, 1966, 1967, 1968 et 1969.

(2) G. Häfelinger et A. Streitwieser, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 657 et 672.

(3) J. de Postis, *Thèse*, Paris, 1947.

(4) J. de Postis, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 398.

(5) J. de Postis, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 579.

(6) H. Gilman, A. L. Jacoby et H. Ludeman, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60, 1938, p. 2336.

(7) M. Fontanille et P. Sigwalt, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4086.

(8) H. Schleiber, *Chem. Ber.*, 49, 1916, p. 2596.

(9) J. W. Schick et H. D. Hartough, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 286.

(Laboratoire de Chimie organique,
Institut National Supérieur
de Chimie industrielle de Rouen,
B. P. n° 8,
76-*Mont-Saint-Aignan,*
Seine-Maritime.)

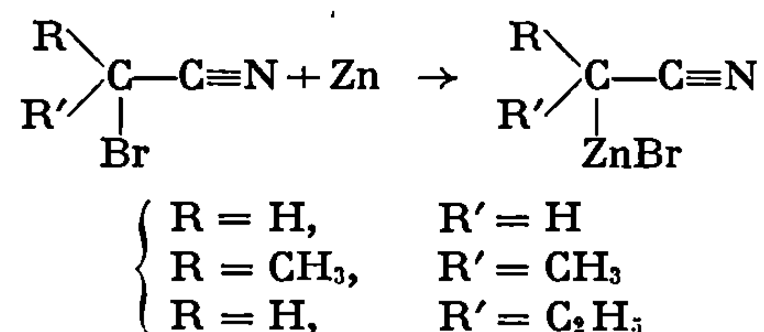
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Reformatsky : préparation, structure et propriétés des zinciques issus des α-bromonitriles.* Note (*) de Mlle **Nicole Goasdoue** et M. **Marcel Gaudemar**, présentée par M. Henri Normant.

Au sein du THF anhydre, les nitriles α-bromés attaquent le zinc pour former les complexes de Reformatsky correspondants. L'étude infrarouge et par R.M.N. de ces solutions permet d'avancer les hypothèses suivantes : aussi bien en milieu assez peu solvatant (THF) qu'en milieu très solvatant (DMSO) on serait en présence de composés C-métallés, le solvant complétant la coordinence du zinc. Ces organométalliques se condensent régulièrement avec les dérivés carbonylés pour conduire aux β-hydroxynitriles OH—C—C—C≡N.

On ne trouve dans la littérature que peu de renseignements [(1) à (5)] sur l'extension de la réaction de Reformatsky aux α-bromonitriles; de plus, l'organozincique intermédiaire ne semble pas avoir été décrit.

Depuis quelques années nous avons systématiquement cherché à obtenir des métalliques à partir des α-bromesters et des α-bromamides [(6), (7), (8)]. Il nous a paru intéressant de voir si notre technique pouvait être également appliquée au cas des α-bromonitriles, d'autant plus que la préparation de ces derniers est aisée et que plusieurs méthodes sont décrites [(4), (11), (12), (13)].

Nous avons donc procédé à divers essais en faisant varier les facteurs solvant et température; beaucoup de ces essais sont restés négatifs, soit que le métal ne s'attaque pas, soit qu'il se forme des produits indéterminés. Mais dans le THF, au voisinage de 20°, la réaction



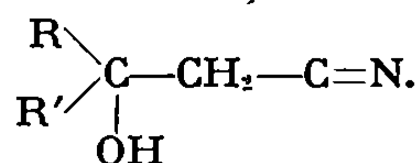
est stœchiométrique.

TABLEAU I.

R et R'.	α-bromonitrile $\nu^*_{C\equiv N}$ (cm⁻¹).	Métallique dans le THF $\nu^*_{C\equiv N}$ (cm⁻¹).	Métallique dans THF + 50 % DMSO $\nu^*_{C\equiv N}$ (cm⁻¹).
R = H ; R' = H	2 258	2 228	2190
R = H ; R' = C_2H_5	2 248	2 212	2178
R = CH_3 ; R' = CH_3	2 244	2 204	2174

Dans le cas des premiers termes il est assez difficile de calculer le rendement par hydrolyse du métallique, le nitrile formé ayant un point d'ébullition trop proche de celui du THF. L'évaluation est possible pour l'-αbromobutyronitrile : on trouve 75 %.

TABLEAU II.

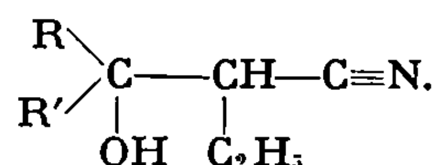


R et R'.	Rdt (%).	É (°C/mmHg).	n_D^{22}.	d_4^{22}.	Calculé % C.	H.	N.	Trouvé %. C.	H.	N.
R = C_3H_7 ..... R' = H	30	$117/_{13}$	1,4355	0,944	63,68	9,80	12,39	64,09	10,01	12,51
R = C_6H_5 ..... R' = H ([a])	32	$137/_{0,15}$	Visqueux		73,45	6,16	9,52	73,38	6,21	9,65
R = CH_3 ...... R' = $(CH_3)_2CH$.	42	$110/_{13}$	1,4490	0,959	66,10	10,30	11,01	65,93	10,22	11,21
R = C_2H_5 ..... R' = C_2H_5	54	$85/_{0,6}$	1,4472	0,958	66,10	10,30	11,01	65,77	10,54	10,78
R = CH_3 ...... R' = C_6H_5 ([b]) ...	50	$115/_{0,09}$	Solide		74,51	6,88	8,69	74,43	6,83	8,66

([a]) N. S. VULFSON ([1]) : Rdt 47 %; $É_4$ = 147-151°.

([b]) N. S. VULFSON ([4]) : $(C_6H_5)(CH_3)C{=}CH{-}C{\equiv}N$ + $(C_6H_5)(CH_3)C(OH){-}CH_2{-}C{\equiv}N$ non séparés.

TABLEAU III.



R et R'	Rdt (%).	É (°C/mmHg).	n_D^{22}.	d_4^{22}.	Calculé %. C.	H.	N.	Trouvé %. C.	H.	N.
R = C_3H_7 ..... R' = H	66	$92/_{0,3}$	1,4420	0,925	68,04	10,71	9,92	67,94	10,84	10,10
R = CH_3 ...... R' = C_2H_5	57	$65/_{0,05}$	1,4462	0,938	68,04	10,71	9,92	67,95	10,84	10,04

Ces zinciques se présentent sous forme de solutions verdâtres, parfaitement limpides, se prêtant bien à une étude spectrale.

Les résultats, relatifs à l'infrarouge, sont résumés dans le tableau I.

Que le métallique soit étudié au sein du THF ou dans le DMSO, les nombres d'ondes ne nous paraissent pas compatibles avec une structure ène-iminate : $>C{=}C{=}N{-}ZnX$ dont on attendrait une absorbtion intense au voisinage de 1900 cm^{-1}. Par contre, l'abaissement de $\nu^*_{C\equiv N}$ par rapport à la référence est tout à fait comparable à celui que l'on observe ([6]) dans toute une série $R{-}C{\equiv}C{-}CH_2{-}MgX$. Nous concluons donc à une structure C-métallée :

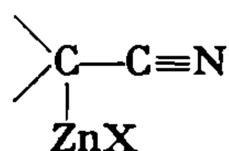


TABLEAU IV.

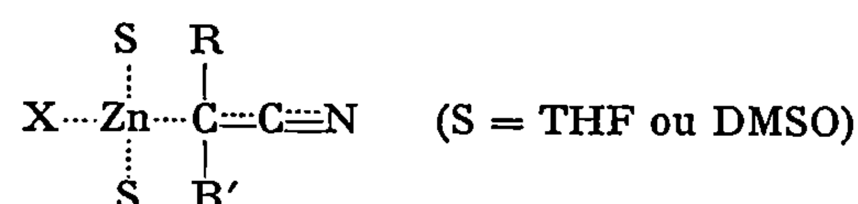
$$\begin{array}{c} \qquad\quad CH_3 \\ R' \diagdown \qquad\quad | \\ \quad C — C — C{\equiv}N. \\ R \diagup \; | \qquad | \\ \quad OH \quad CH_3 \end{array}$$

R et R'	Rdt (%).	É (°C/mmHg).	n_D^{22}.	d_4^{22}.	Calculé %. C.	H.	N.	Trouvé %. C.	H.	N.
$R = C_3H_7$..... $R' = H$........	87	88/0,5	1,4392	0,922	68,04	10,71	9,92	67,41	10,96	9,70
$R = CH_3$...... $R' = C_2H_5$.....	74	72/0,2	1,4470	0,946	68,04	10,71	9,92	67,83	10,80	9,99

Ce résultat est confirmé au moyen de l'étude par R. M. N. du zincique issu de $Br—CH_2—C{\equiv}N$. Le déplacement chimique du groupe méthylène (réf. ext. : benzène) se situe à $0,99.10^{-6}$ dans le THF et à $0,41.10^{-6}$ dans un mélange THF-DMSO en parties égales. Comme dans le cas des zinciques des α-bromesters ([10]), ces valeurs ne nous paraissent guère compatibles avec une structure du type $CH_2{=}C{=}N—ZnBr$.

Les zinciques issus des α-bromonitriles sont-ils autosolvatés ou non ? Pour de simples raisons géométriques on envisage mal l'existence d'un chélate à quatre centres, comme dans le cas des esters. Reste la possibilité d'une autosolvatation intermoléculaire : mais l'addition d'acétonitrile à du bromure de zinc dans le THF ne s'accompagne d'aucune manifestation thermique et d'aucune modification de $\nu_{C\equiv N}$ par rapport à l'acétonitrile dans le THF seul, ce qui rend l'éventualité peu probable.

En conséquence, en première analyse et sans tenir compte d'associations polymoléculaires possibles, ni de formes mixtes ou symétriques, nous proposons la structure suivante :



compatible avec toutes nos observations.

Les zinciques issus des α-bromonitriles, opposés aux dérivés carbonylés, sont de bons agents de synthèse des β-hydroxynitriles.

Les résultats sont groupés dans les tableaux II, III et IV.

Le zincique issu du bromacétonitrile semble moins réactif que ses homologues vis-à-vis des dérivés carbonylés. En effet, il s'est avéré nécessaire de chauffer 15 h à 45° après l'addition des cétones à ce métallique pour que le rendement en hydroxynitrile soit optimal. Par contre, avec les autres α-bromonitriles la réaction est immédiate et s'accompagne d'un échauffement appréciable. Les spectres infrarouges montrent que les hydroxynitriles sont obtenus exempts de nitriles α-β éthyléniques.

Dans nos conditions expérimentales, le zincique de l'α-bromacétonitrile ne paraît pas réagir sur les esters, anhydrides et chlorures d'acides. Nous poursuivons actuellement nos essais de condensations des fonctions trivalentes avec les métalliques issus des autres nitriles α bromés.

Nous terminerons par une remarque : la stéréochimie de la formation des β-hydroxyesters est différente dans le THF ou dans le DMSO [14]. Mais comme la structure des métalliques issus d'α-bromesters n'est pas la même non plus, on ne peut pas, au sujet de la modification de stéréochimie, savoir quelle part revient au changement de solvant et quelle part au changement de structure.

Par contre, les zinciques issus d'α-bromonitriles semblent avoir même structure dans le DMSO ou le THF; en conséquence, l'étude stéréochimique nous permettra sans doute de répondre à la question posée.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) N. S. Vul'fson et L. Kh. Vinograd, *Doklady Akad. Nauk*, 106, 1956, p. 669. S.S.S.R.
(2) N. S. Vul'fson et L. Kh. Vinograd, *Zhur. Obshchei. Khim.*, 29, 1959, p. 245.
(3) N. S. Vul'fson et L. Kh. Vinograd, *Zhur. Obshchei. Khim.*, 29, 1959, p. 1147.
(4) N. S. Vul'fson et L. Kh. Vinograd, *Zhur. Obshchei. Khim.*, 29, 1959, p. 2690.
(5) J. Jacques et J. Canceill, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 239.
(6) J. Cure et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 213.
(7) J. Cure et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1968, p. 3244.
(8) J. Cure et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 7, 1969, p. 2471.
(9) E. Favre et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1968, p. 3724.
(10) M. Gaudemar et M. Martin, *Comptes rendus*, 267, série C, 1969, p. 239.
(11) P. Couvreur et A. Bruyants, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 501.
(12) L. Calvin, S. et W. Holland, *J. Org. Chem.*, 18, 1953, p. 1112.
(13) R. E. Kent et S. M. Mc Eluain, *Org. Syn. Coll.*, 3, 1955, p. 490.
(14) F. Gaudemar-Bardone et M. Gaudemar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1969, p. 2088.

(*Laboratoire de Synthèse organométallique,*
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.)

BIOCHIMIE. — *Complexation de l'α-amylase fongique avec l'abscisine II* (±).

Note (*) de M. **Jean-Pierre Chabaud**, Mme **Magdeleine Mousseron-Canet** et M. **Bernard Durand**, transmise par M. Max Mousseron.

A partir de l'α-amylase fongique commerciale, une fraction présentant la quasi-totalité de l'activité α-amylasique a été isolée; pour cette fraction, on observe une corrélation entre l'inhibition par l'abscisine II (±) [(1), (10)] et la formation d'un complexe de molarité déterminée avec ce même composé; des essais identiques effectués avec l'isomère *trans* (10) se sont révélés négatifs.

A la suite d'une brève Communication parue dans la littérature (2) nous avons entrepris la purification de l'α-amylase fongique et l'étude de son inhibition et de sa complexation avec l'abscisine II (±).

1. Purification et l'α-amylase. — L'α-amylase A.M. 258 (provenant de la firme Theodor Schuchardt, Munich) est mise en suspension dans une solution acétate (pH 5,4) et centrifugée 20 mn à 1000 g. Le culot de centrifugation ne présente pratiquement plus d'activité α-amylasique. Le surnageant est introduit sur colonne de « Séphadex » G 75 ou G 100 (25/50 VT = 205 ml). Quatre fractions repérées par leur pic d'absorption (*fig.* 1) sont séparées.

Par la suite, seule la fraction 2 active est retenue; elle correspond à l'α-amylase, purifiée 20 fois, dont certaines caractéristiques sont consignées dans le tableau (3).

Tableau.

Spectre d'absorption ultraviolette...	$\lambda_{max}^{OH_2} = 237$ et 280 nm;
» de fluorescence...........	$\lambda_{ex} = 254$ nm; $\lambda_f = 344$ nm
Point isoélectrique...............	Légèrement inférieur au pH limite de stabilité, 4,2
Mobilité électrophorétique.........	$4{,}2.10^{-5}$ cm^2.V^{-1}.s^{-1} à pH 4,7
	$2{,}1.10^{-5}$ cm^2.V^{-1}.s^{-1} à pH 4,2

2. Complexation de l'α-amylase avec l'abscisine II (±). — L'α-amylase (E), dissoute dans une solution d'abscisine (12) de concentration A, est introduite sur colonne de « Séphadex » G 25 équilibrée en abscisine à la concentration A; la concentration de l'éluat est mesurée par spectrophotométrie. Le pic du complexe A-E est recueilli dans le volume d'exclusion. La consommation d'abscisine II (±) par l'α-amylase se traduit par une diminution locale de la concentration A repérée par un abaissement du niveau d'équilibre (*fig.* 2) (5).

Afin de déterminer la molarité de la complexation, une quantité déterminée d'α-amylase est mise en présence de concentrations croissantes d'abscisine : on établit la courbe de complexation donnée par la figure 3;

les résultats expérimentaux vérifient l'équation (1) de Klotz ([6]) pour $n = 4$ et $k = 1,6.10^4$ l/m,

$$\frac{A_l}{A_{nl}} \frac{1}{E} = k\left(n - \frac{A_l}{E}\right), \tag{1}$$

A_l, abscisine liée (concentration molaire);
A_{nl}, abscisine non liée (concentration molaire);
E, α-amylase (concentration molaire);
k, constante intrinsèque d'association pour chaque site liant;
n, nombre de sites liants.

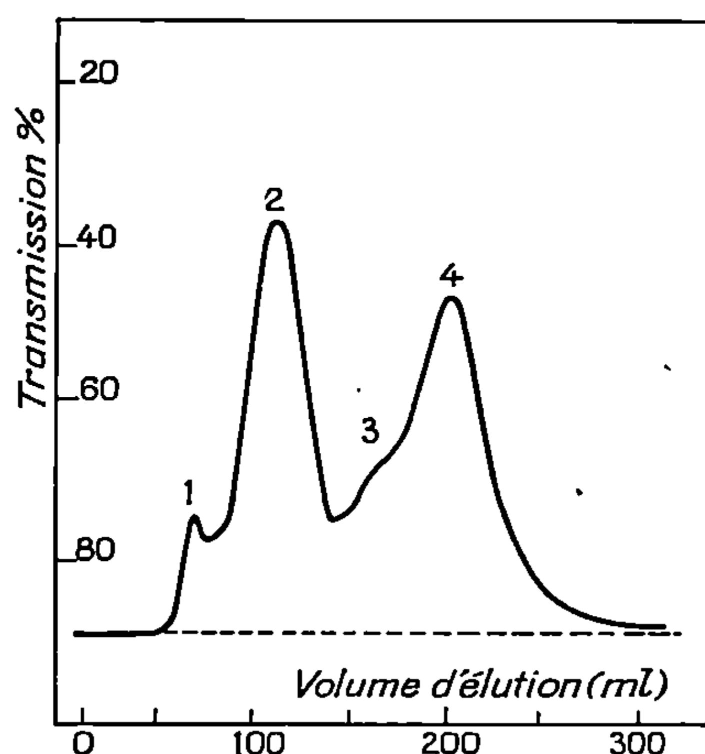


Fig. 1.

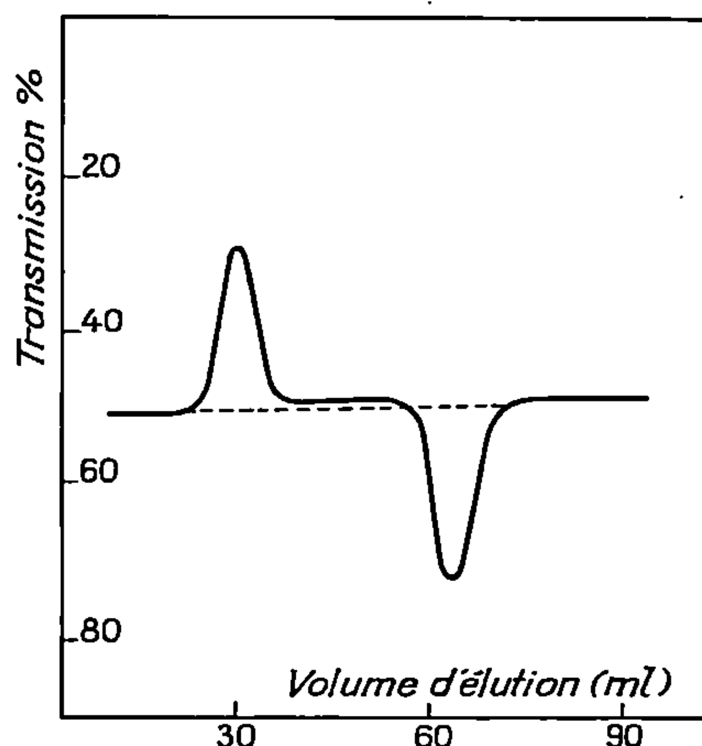


Fig. 2.

Fig. 1. — Profil d'élution de l'α-amylase fongique sur « Séphadex » G 75.

Fig. 2. — Profil d'élution à 256 nm : passage de l'α-amylase sur colonne de « Séphadex » G 25 équilibrée avec l'abscisine II (±) (30 mg/l).

Les constantes k et n sont déterminées en portant graphiquement la quantité $[(1/A_{nl})(A_l/E)]$ en fonction de A_l/E, ce qui fournit une droite (*fig.* 3).

L'activité spécifique du complexe recueilli à la sortie de la colonne (V_t = 60 ml, V_e = 28 ml), équilibrée en abscisine à 30 mg/l, est dosée immédiatement; elle n'est plus que 20 à 25 % de celle de l'α-amylase de départ. Ce pourcentage résiduel d'activité peut être attribué à la complexation incomplète de l'enzyme ([4]).

La mobilité électrophorétique $3,5.10^{-5}$ $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ à pH 4,7 de ce complexe purifié est inférieure à celle de l'α-amylase, suggérant que le complexe est partiellement neutralisé par l'abscisine au niveau de certains résidus acides aminés basiques [([7]), ([13])].

3. Dénaturation du complexe. — Le complexe A-E purifié est élué sur colonne de « Séphadex » G 25 équilibrée avec l'urée 8 M. Dans le

volume d'exclusion on recueille la protéine dénaturée; en poursuivant l'élution on observe un pic au volume d'élution de l'abscisine qui est identifiée :

C. C. M. (R_f 0,65; éluant : *n*-butanol, 2 V; *n*-propanol, 2 V; NH_3 20 %, 1,8 V; OH_2, 1,2 V) [8];

U. V. ($\lambda_{max}^{H_2O}$ = 254 nm; ε = 20 000);

S. M. (M^+ = 264 et pics de fragmentation identiques à ceux d'un échantillon authentique).

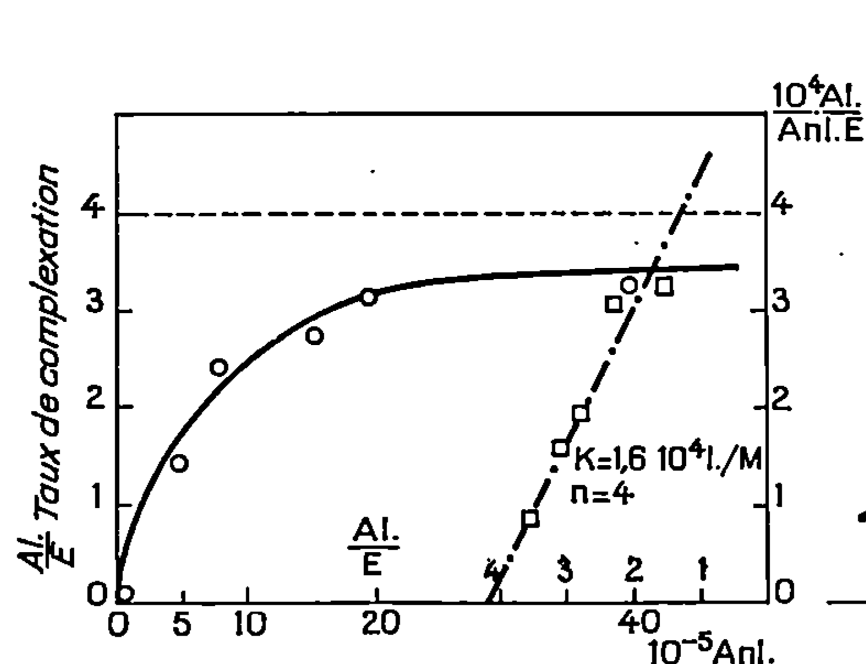


Fig. 3.

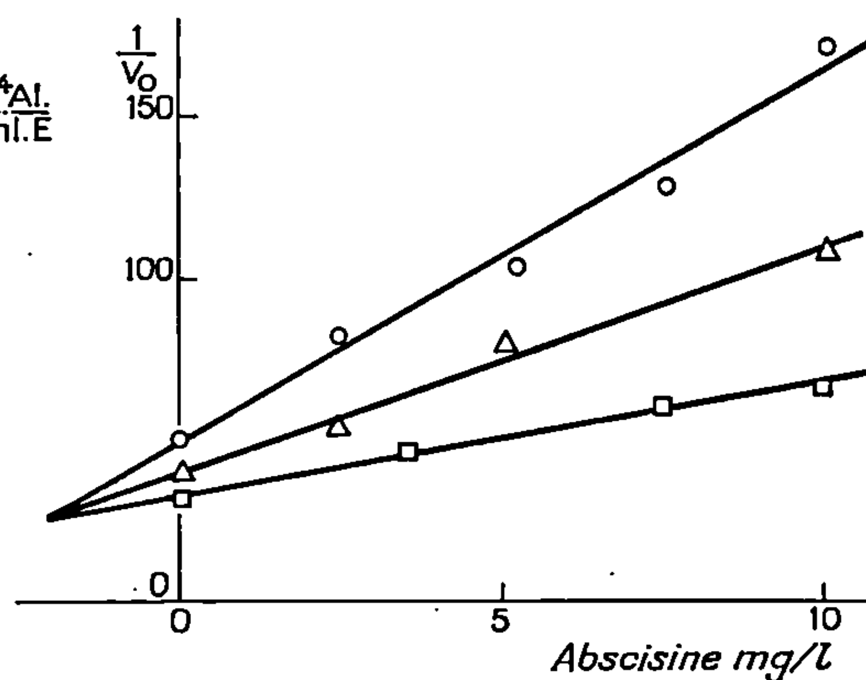


Fig. 4.

Fig. 3.

□ Points expérimentaux déterminant *n* et *k* donnés par la droite —.—.—;

○ Points expérimentaux se distribuant autour de la courbe théorique [éq. (1), $n = 4$, $k = 1, 6.10^4$ l/M];

.... Limite de complexation.

Fig. 4. — $1/V_0$, inverse de la vitesse initiale de formation des résidus réducteurs exprimée en milligrammes de maltose formés par minute et par unité de volume, en fonction de la quantité d'abscisine et pour trois concentrations de substrat :

○ Concentration en amidon : 4 g/l;
△ » » : 6 »
□ » » : 8 »

4. Caractère compétitif de l'inhibition. — Le diagramme obtenu (*fig.* 4) en calculant la vitesse initiale de dégradation de l'amidon suggère que l'inhibition est compétitive. Dans les calculs nous avons assimilé la vitesse de dégradation de l'amidon à la vitesse d'apparition des groupes réducteurs libérés par hydrolyse en admettant que la réaction de l'α-amylase sur l'amidon est monomoléculaire lorsque la dégradation de l'amidon est inférieure à 40 % [9].

5. Spécificité de la complexation. — Les essais de complexation sur colonne de « Séphadex » ainsi que les tests d'inhibition effectués avec l'isomère *trans* [12] de l'abscisine se sont révélés négatifs. Cette inhibition n'est pas observée avec l'α-amylase de malt.

CONCLUSION. — Contrairement à son isomère *trans*, l'abscisine II (±) conduit à la formation d'un complexe avec l'α-amylase quasi inactif vis-à-vis de l'amidon; on pourrait donc envisager une corrélation entre ce résultat et l'absence d'activité biologique de l'isomère *trans* [(10), (11)].

Le caractère compétitif de l'inhibition par l'abscisine II (±) et la diminution de la mobilité électrophorétique de l'enzyme complexée avec son inhibiteur suggéreraient que ce dernier agit au niveau du site enzymatique en neutralisant les résidus basiques impliqués dans le mécanisme d'hydrolyse des liaisons glucosidiques [(7), (13)].

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) K. OHKUMA et F. T. ADDICOTT, *Tetrahedron Letters*, 29, 1965, p. 2529; J. W. CORNFORTH, B. V. MILBORROW et G. RYBACK, *Nature*, 206, 1965, p. 175.
(2) T. HEMBERG, *Acta Chem. Scand.*, 1967, p. 21.
(3) G. NOELTHING et P. BERNFELD, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 286.
(4) Le taux de 60 % d'inhibition n'est jamais dépassé, la complexation incomplète de l'enzyme avec son inhibiteur pouvant expliquer cette observation.
(5) J. P. HUMMEL et W. J. DREYER, *Biochim. Biophys. Acta*, 63, 1962, p. 530.
(6) W. H. PEARLMAN et O. CREPY, *J. Biol. Chem.*, 242, 1967, p. 182.
(7) J. E. LITTLE et M. L. CALDWELL, *J. Biol. Chem.*, 142, 1942, p. 585 et 147, 1943, p. 229.
(8) J. R. LENTON, M. R. BOWEN et P. F. SAUNDERS, *Nature*, 220, 1968, p. 87.
(9) K. H. MEYER, E. H. FISCHER et P. BERNFELD, *Helv. Chim. Acta*, 30, 1946, p. 66.
(10) M. MOUSSERON, J.-C. MANI, J.-P. DALLE et J.-L. OLIVE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3874.
(11) B. V. MILLBOROW, *Biochem. J.*, 114, 1969, p. 2 P.
(12) J.-C. Bonnafous a préparé ces composés.
(13) B. CAPON, *Chem. Rev.*, 69, 1969, p. 433.

(Équipe de Recherche photobioorganique du C. N. R. S. n° 62, École Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'École-Normale, 34-Montpellier, Hérault.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Dynamique moléculaire et absorption dipolaire, en ultrahertzien et infrarouge lointain, de molécules symétriques polaires en solution dans des solvants non polaires.* Note (*) de MM. **Chérif Abbar**, **Pierre Desplanques** et **Eugène Constant**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous présentons ici une tentative d'interprétation, basée sur la dynamique moléculaire, de l'absorption présentée en ultrahertzien et en infrarouge lointain par des molécules symétriques polaires en solutions dans des solvants non polaires.

L'absorption des solutions polaires présente des caractéristiques récemment mises en évidence [(1) à (5)] (aux fréquences élevées, retour à la transparence et aux fréquences moyennes, absorption excédentaire par rapport à celle prévue par la théorie de Debye) dont l'origine physique n'est pas entièrement élucidée.

La plupart des tentatives d'interprétation utilisent le concept de la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire, qui est reliée, dans le cas de solutions peu polaires, à l'absorption $\alpha(\omega)$ [(1), (2)] par

$$\alpha(\omega) = \omega^2(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\frac{1}{nc}\int_0^\infty \varphi(t)\cos\omega t\,dt, \tag{1}$$

$\varphi(t)$ est la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire moléculaire,

$$\varphi(t) = \frac{\langle \vec{\mu}(0).\vec{\mu}(t)\rangle}{\langle \vec{\mu}^2(0)\rangle} = \mathrm{Re}\left\langle \exp j\int_0^t \dot{\beta}(t)\,dt\right\rangle,$$

où $\dot{\beta}(t)$ est, dans le cas de molécules linéaires, la vitesse angulaire aléatoire du moment dipolaire $\vec{\mu}$.

Si l'on admet, en phase liquide, le caractère gaussien de $\dot{\beta}(t)$, on a (2) :

$$\varphi(t) = \exp\left[-\frac{2kT}{I}\int_0^t (t-t')\,\psi(t')\,dt'\right], \tag{2}$$

où $\psi(t)$ est la fonction d'autocorrélation de la vitesse angulaire $\dot{\beta}(t)$,

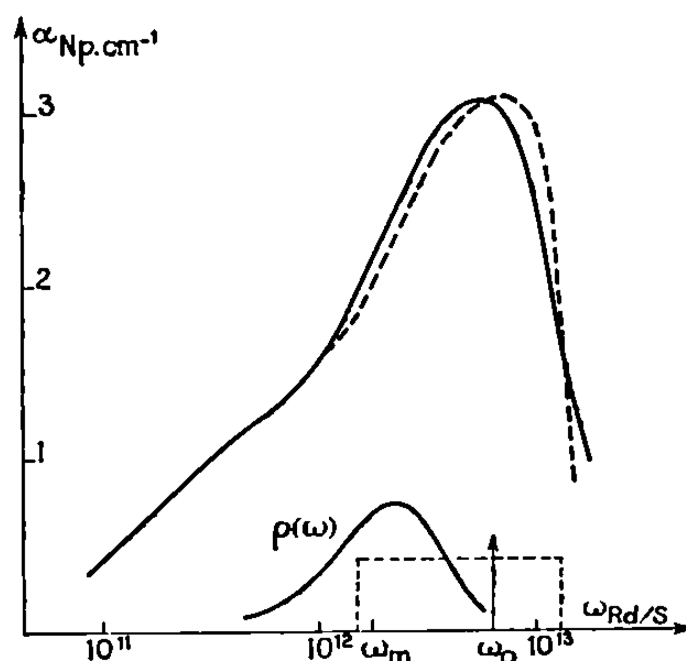
$$\psi(t) = \frac{\langle \dot{\beta}(0).\dot{\beta}(t)\rangle}{\langle \dot{\beta}^2(0)\rangle}.$$

Si l'on admet en outre que la variable aléatoire $\dot{\beta}(t)$ est aussi markovienne, on trouve pour $\varphi(t)$ la fonction de Steele (2) qui rend bien compte, en basses fréquences, de l'absorption de Debye, et en hautes fréquences,

du retour à la transparence [effet dénommé inertiel ([1]), ([2]), ([6])], mais on n'explique pas l'absorption excédentaire. Par contre la forme plus générale de $\psi(t)$ proposée *a priori* par Leroy ([2]),

$$(3) \qquad \psi(t) = \int_0^\infty \rho(\omega)\cos\omega t \exp\left(-\frac{t}{\tau(\omega)}\right) d\omega,$$

rend *qualitativement* compte, avec l'approximation $\rho(\omega) = \delta(\omega - \omega_0)$, de l'allure générale des spectres observées [([2]), ([5]), ([7])]. Mais il faut noter



$CHCl_3/CCl_4$: ——— profil expérimental (2); — — — profil calculé ($\omega_0 = 7{,}4.10^{12}$ rd/s, $\Delta\omega = 5{,}9.10^{12}$ rd/s, $\tau_1 = 5{,}5.10^{-12}$ s). Bas de figure (échelle d'ord. arbitraire) : ——— $\rho(\omega) = \rho'(\omega)\alpha^2_{0\omega}\,\omega^2/2$; — — — $\rho(\omega)$ rectangulaire.

que d'autres théories proposées à partir d'hypothèses différentes ([8]) rendent *qualitativement* compte aussi des spectres observés.

Ces résultats établis dans l'approximation de molécules linéaires ([2]) se généralisent sans modification aux molécules plus complexes. Il suffit d'identifier $\dot\beta(t)$ à la composante du vecteur rotation instantanée de la molécule suivant l'axe orthogonal au plan $(\vec{\mu}(0), \vec{\mu}(t))$ ([7]).

Nous montrons sur un exemple précis, le chloroforme en solution dans le tétrachlorure de carbone ($CHCl_3/CCl_4$), que (3) rend compte *quantitativement* des spectres observés avec un choix convenable de $\rho(\omega)$. Nous justifions ensuite (3) par l'étude du mouvement rotationnel des molécules perturbé par le milieu environnant.

1. Vérification expérimentale de la forme (3) de $\psi(t)$. — Nous adoptons ici une fonction de distribution $\rho(\omega)$ rectangulaire centrée sur ω_0 et de largeur $2\Delta\omega$. $\psi(t)$ s'écrit alors

$$(4) \qquad \psi(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)\frac{\cos\omega_0 t \sin(t\,\Delta\omega)}{t\,\Delta\omega}.$$

Par ailleurs, on dispose ([7]) de la relation

$$(5) \qquad \tau_1 \int_0^\infty \psi(t)\,dt = \frac{1}{2kT}.$$

Dans (4), τ_0 est la valeur moyenne de $\tau(\omega)$ de (3) que nous égalons à τ_1/n, n étant le nombre de plus proches moléculaires voisines ([7]); τ_1 peut être assimilé au temps de relaxation déterminé à partir des mesures en basses fréquences; ω_0 est déterminé par (5) si on connaît $\Delta\omega$. $\varphi(t)$ ne dépend donc que d'un seul paramètre, $\Delta\omega$. Si la relation (3) décrit convenablement le phénomène, on peut trouver une valeur de $\Delta\omega$ telle que $\alpha(\omega)$ calculé par intégration numérique de (2) puis (1), coïncide avec la courbe expérimentale. Les résultats pour $CHCl_3/CCl_4$ sont représentés sur la figure. L'accord est *quantitativement* satisfaisant.

2. Justification de la forme (3) de $\psi(t)$ a partir de la dynamique moléculaire. — Entre deux molécules, l'une polaire A, et l'autre non polaire B, il existe un potentiel d'interaction binaire qu'on peut représenter [en supprimant les termes négligeables ([8])] :

$$V_{AB} = -4\varepsilon\left(\frac{R_0}{R}\right)^6\left[1 + \frac{6\delta}{R}\cos\varphi + \frac{3}{2}\gamma\cos^2\varphi\right] + 4\varepsilon\left(\frac{R_0}{R}\right)^{12} - \frac{6\mu Q\alpha}{R^7}\cos^3\varphi,$$

où R_0 et ε sont les constantes du potentiel de Lennard-Jones pour un couple A-B, δ est la distance entre le centre de masse et le centre de dispersion dans A, γ l'anisotropie de polarisabilité de A, μ et Q les moments dipolaire et quadripolaire de A, α la polarisabilité de B, R la distance entre les centres de masse de A et B, φ l'angle $(R, \vec{\mu})$.

Pour estimer le potentiel global V auquel est soumise la molécule A en interaction avec le milieu environnant, nous supposons l'interaction limitée aux n plus proches voisines B de A ([9]) (modèle de cage, centre O, rayon a). Les n molécules B étant supposées, en outre, situées avec une égale probabilité sur la sphère (O, a). En ne retenant de V, somme des $n\,V_{AB}$, que le terme important du potentiel anisotrope perturbant la rotation, on obtient $V_2 = h\cos\theta$ avec

$$h \# -n\left[\frac{d}{a} + 5{,}6\left(\frac{d}{a}\right)^3 + 18\left(\frac{d}{a}\right)^5\right]\left[40\varepsilon\left(\frac{R_0}{a}\right)^6\frac{\delta}{a} + 6\mu\frac{Q\alpha}{a^7}\right],$$

où d est la distance (O-centre de masse de A) et θ l'angle $(\vec{\mu}, \vec{d})$. Pour $CHCl_3/CCl_4$, en prenant pour δ et Q les valeurs approchées $\delta = 0{,}07$ Å et $Q = -0{,}5.10^{-26}$ u. é. s. ([7]) et $n = 12$, on obtient $h \# -480\,\varepsilon R_0^6\,\delta\,d/a^8$.

La valeur moyenne $\langle h \rangle$ de h se déduit de celle de d qui est pratiquement déterminée par le potentiel isotrope V_1 ([7]) (non représenté ici) :

$$\left\langle\frac{d}{a}\right\rangle = \langle z \rangle = \frac{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{V_1}{kT}\right) z^3\,dz}{\int_0^\infty \exp\left(-\frac{V_1}{kT}\right) z^2\,dz} \quad [(^6),\ (^{10})],$$

soit pour $CHCl_3/CCl_4$, $\langle h \rangle = -1{,}06.10^{-14}$ u. é. s.

L'hamiltonien de la molécule soumise au potentiel V_2 s'écrit, entre deux perturbations de la cage (i. e. pendant un temps moyen τ_0) :

$$H = I\frac{\dot{\theta}^2}{2} + \frac{(M - K\cos\theta)^2}{2I\cos^2\theta} + \frac{K^2}{2I'} + h\cos\theta,$$

où M et K sont des constantes du mouvement représentant les composantes du moment cinétique respectivement suivant $\vec{d}$ et $\vec{\mu}$, I et I' les moments d'inertie transverse et longitudinal de la molécule polaire symétrique. Posons $U(\theta) = (M - K\cos\theta)^2/2I\sin^2\theta + K^2/2I' + h\cos\theta$, qui est minimal pour $\theta = \theta_0$. Au voisinage de θ_0 on peut écrire

$$U(\theta_0 + \alpha) = U(\theta_0) + \left(\frac{\alpha^2}{2}\right)U''(\theta_0) + \left(\frac{\alpha^3}{6}\right)U'''(\theta_0) + \ldots,$$

et H s'écrit $H \# I\dot{\alpha}^2/2 + U(\theta_0) + (\alpha^2/2)\,U''(\theta_0) + (\alpha^3/6)\,U'''(\theta_0)$.

Si l'on se fixe h, M, K et l'énergie totale E, pour une molécule donnée, $U'(\theta_0) = 0$ donne θ_0 et H donne $\alpha(t)$ sous forme de série de cosinus de pulsation $\omega, 2\omega, \ldots,$ avec $\omega^2 \# U''(\theta_0)/I$. L'angle $\alpha(t)$ représente le mouvement de nutation du moment dipolaire. On peut en déduire le mouvement de précession de $\vec{\mu}$ autour de $\vec{d}$ et par suite la vitesse $\dot{\beta}(t)$. On en tire $\dot{\beta}(0).\dot{\beta}(t)$. Connaissant la densité de probabilité de h [(6), (9)] et la distribution de E, M et K par statistique classique, on calcule la moyenne de $\dot{\beta}(0).\dot{\beta}(t)$. Le résultat est multiplié par e^{-t/τ_0} pour tenir compte de la durée de vie finie du mouvement décrit par H.

La résolution de ce problème avec une bonne approximation ne peut être faite que sur ordinateur. Nous en donnerons les résultats dans un travail ultérieur.

Remarquons cependant qu'en arrêtant le développement de H au deuxième ordre en α et en négligeant le mouvement de précession (approximation acceptable puor h grand devant kT) on obtient

$$\psi(t) = \int_0^\infty \rho'(\omega)\left(\alpha_{0\omega}^2\frac{\omega^2}{2}\right)\cos\omega t\, e^{-\frac{t}{\tau_0}}d\omega.$$

On retrouve la fonction (3) en posant $\rho'(\omega)\alpha_{0\omega}^2\omega^2/2 = \rho(\omega)$, où $\rho'(\omega)$ est la densité de probabilité de ω déduite de celle de h et de E, $\alpha_{0\omega}$ est l'amplitude de $\dot{\alpha}(t)$ pour la pulsation ω. La fonction $\rho(\omega)$ est représentée aussi pour $CHCl_3/CCl_4$ sur la figure, à côté de la fonction rectangulaire qui rend compte du spectre expérimental. L'accord est satisfaisant si l'on tient compte des nombreuses approximations dans l'estimation de h et du mouvement.

Avec ces hypothèses, la valeur moyenne de ω^2, qui situe approximativement le centre de la distribution $\rho'(\omega)$, s'écrit :

$$\langle\omega^2\rangle \# \frac{-4\langle h\rangle\langle\cos\theta_0\rangle}{I} + \frac{kTI'}{I^2} + \frac{kT}{4I}.$$

Le premier terme proportionnel à $\langle h\rangle$ décroît avec la température (7) à l'inverse des termes suivants. Suivant que l'un ou l'autre des deux effets

l'emporte, la fréquence du maximum d'absorption croît ou décroît avec la température conformément à l'expérience [(3), (5)].

(*) Séance du 1er septembre 1969.

(1) Y. Leroy, E. Constant et P. Desplanques, *J. Chem. Phys.*, 64, 1967, p. 1499.
(2) Y. Leroy, E. Constant, C. Abbar et P. Desplanques, *Adv. in Mol. Relax. Proc.*, 1, 1967-1968, p. 273.
(3) S. Kroon et J. Van der Elsken, *Chem. Phys. Let.*, 1, 1967, p. 285.
(4) M. Davies, G. Pardoe, J. Chamberlain et H. Gebbie, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 847.
(5) R. Rauquembergue, Y. Leroy et P. Desplanques, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 509.
(6) J. F. Le Men, *Thèse de Doctorat d'État*, Besançon, 1967.
(7) P. Desplanques, *Thèse de 3e cycle*, Lille, 1969.
(8) B. Lassier et C. Brot, *Chem. Phys. Let.*, 1, 1968, p. 581.
(9) L. Bonamy, D. Robert et L. Galatry, *J. Mol. Struct.*, 1, 1967-1969, p. 91.

(*Centre de Recherche sur les propriétés Hyperfréquences des milieux condensés, Faculté des Sciences de Lille,* B. P. n° 36, 59-*Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de solvants sur les moments dipolaires de donneurs faibles de protons.* Note (*) de MM. **Zbigniew Malarski** et **Lucjan Sobczyk**, présentée par M. Jean Lecomte.

Nous étudions l'influence de milieux non polaires (CCl_4, benzène, dioxanne, pyrazine) sur les moments dipolaires de donneurs de protons ($CHCl_3$, $CHBr_3$, CHI_3, Ph C≡CH, Ph_2NH, Ph_3COH). Nous avons déterminé les valeurs $\Delta\mu$ caractéristiques du pont d'hydrogène pour des complexes molécule de soluté-solvant actif.

Nous avons étudié l'effet de solvants sur des composés qui peuvent former des ponts d'hydrogène faibles, à la frontière des interactions non spécifiques de Van der Waals [C (sp^3) H... Y' et C (sp) H... Y] pour la comparaison avec les interactions plus fortes du type NH... Y ou OH... Y.

Les moments dipolaires ont été mesurés [1] par la méthode des solutions diluées de Hedestrand [2]. Les spectres infrarouges étaient enregistrés sur un spectrophotomètre « Zeiss » UR 10.

Les résultats sont consignés dans le tableau I, où f_2 est la fraction molaire du soluté; α et β sont les coefficients de l'équation de Hedestrand. Pour les donneurs de protons (sauf Ph_2NH), nous avons trouvé que le coefficient α est constant. La valeur $P_{2\infty}$ de la diphénylamine a été obtenue par extrapolation graphique à dilution infinie. Dans le cas de la pyrazine (solide) nous n'avons examiné qu'une solution ($f = 0{,}40$ dans CCl_4).

Nous avons effectué parallèlement des mesures diélectriques et d'absorption infrarouge (tableau II); nous montrons ainsi que ces composés dissous dans les solvants actifs forment des complexes avec les molécules de solvant. Pour les haloformes, il n'est pas facile de distinguer l'influence spécifique des molécules du solvant de l'effet macroscopique du milieu [le déplacement $\Delta\nu$ des vibrations ν(CD) ne dépasse guère quelques cm^{-1}]. Pour l'iodoforme, la grande valeur de $\Delta\mu$ peut être attribuée à l'interaction supplémentaire du type transfert de charge due aux atomes d'iode [3].

En solution diluée, le triphénylcarbinol est très peu autoassocié mais peut former des complexes intermoléculaires.

Le cas du phénylacétylène est compliqué : il y a à la fois autoassociation et complexation à côté de l'état de monomère; on mesure donc des moments dipolaires moyens entre les trois formes du soluté.

Pour calculer la valeur réelle de $\Delta\mu$ (liée à la polarité du pont d'hydrogène) il faut admettre une configuration pour les complexes qui se forment en solutions. Cependant, les molécules haloformes et de phénylacétylène ont des moments dipolaires orientés le long de la liaison CH, et l'on remarquera que nous avons choisi des solvants macroscopiquement non

TABLEAU I.

Valeurs des moments dipolaires μ,
et leurs changements Δμ, *en Debye*; t = 25°C.

Solvant.	$\alpha\varepsilon_1$.	β.	$P_{2\infty}$.	μ.	Δμ.
Chloroforme (R_D = 21,21 cm³; f_2 = 0,002 — 0,08).					
CCl_4	1,528	—0,064	48,53	1,15 ± 0,01	–
Benzène	1,880	0,615	51,94	1,22 ± 0,01	0,07
Dioxanne	2,448	0,425	58,44	1,34 ± 0,02	0,19
Pyrazine-CCl_4	2,410	—0,025	60,62	1,38 ± 0,02	0,23
Bromoforme (R_D = 29,85 cm³; f_2 = 0,007 — 0,09).					
CCl_4	1,393	0,742	48,04	0,94 ± 0,02	–
Benzène	1,747	2,273	51,30	1,02 ± 0,03	0,08
Dioxanne	2,205	1,844	57,24	1,15 ± 0,02	0,21
Pyrazine-CCl_4	2,135	0,998	58,04	1,17 ± 0,02	0,23
Iodoforme (R_D = 45,51 cm³; f_2 = 0,002 — 0,04).					
CCl_4	1,465	1,462	57,43	0,67 ± 0,03	–
Benzène	2,066	3,902	60,68	0,86 ± 0,03	0,19
Dioxanne	2,651	3,242	68,55	1,06 ± 0,04	0,39
Pyrazine-CCl_4	3,580	1,662	91,04	1,48 ± 0,03	0,81
Phénylacétylène (R_D = 33,35 cm³; f_2 = 0,004 — 0,09).					
CCl_4	0,730	—0,472	43,87	0,71 ± 0,02	–
Benzène	0,882	0,081	45,64	0,77 ± 0,02	0,06
Dioxanne	0,801	—0,116	43,00	0,68 ± 0,02	—0,03
Pyrazine-CCl_4	0,940	—0,469	47,78	0,84 ± 0,03	0,13
Diphénylamine (R_D = 53,92 cm³; f_2 = 0,001 — 0,07).					
CCl_4	.....	—0,453	73,15	0,96 ± 0,02	–
Benzène	.....	0,446	83,94	1,19 ± 0,03	0,27
Dioxanne	3,425	0,135	93,67	1,39 ± 0,02	0,48
Pyrazine-CCl_4	3,803	—0,533	104,11	1,56 ± 0,03	0,66
Triphénylcarbinol (R_D = 80,69 cm³; f_2 = 0,001 — 0,013).					
CCl_4	3,047	—0,680	116,35	1,33 ± 0,03	–
Benzène	3,765	0,682	126,53	1,49 ± 0,03	0,21
Dioxanne	5,514	0,329	144,69	1,76 ± 0,02	0,49
Pyrazine-CCl_4	5,951	—0,950	165,92	2,03 ± 0,04	0,76

polaires. D'après cela, nous avons calculé les valeurs de Δμ par différence entre μ relatif au solvant actif et μ relatif à CCl_4. Pour le triphénylcarbinol et la diphénylamine, nous avons admis [4] que le vecteur moment dipolaire des molécules libres fait respectivement un angle de 88 et 78° avec la direction de la liaison C—O de l'alcool et N—C de l'amine.

TABLEAU II.

Fréquences des vibrations de valence X—H, (C—D) en cm^{-1}.

Solvant.	$CDCl_3$.	$CDBr_3$.	CDJ_3.	PhC≡CH.	Ph_2NH.	Ph_3COH.
CCl_4	2 254	2 259	2 245	3 312 (3 285, 3 302)	3 434 (3 407)	3 610
Benzène	2 250	2 253	2 238	2 290 (3 307)	3 407	3 576
Dioxanne	2 251	2 253	2 238	3 249 (3 305)	3 352	3 432
Pyrazine-CCl_4	2 240	2 240	2 227	3 245 (3 300, 3 310)	3 315	3 330

En conclusion, même pour de faibles donneurs de protons, il faut toujours tenir compte d'un effet important des actions intermoléculaires sur le moment dipolaire; le benzène par exemple modifie notablement μ.

Trois effets influencent la polarité des ponts d'hydrogène faibles :

1° *l'effet inductif* du déplacement électrostatique de la charge; c'est un phénomène général qui dépend surtout de la polarisabilité de XH sous l'influence du moment dipolaire de la paire d'électrons libres de l'accepteur de protons ou sous l'influence des orbitales π des solvants aromatiques;

2° *le transfert de charge :* dans le cas de l'iodoforme, il est lié au moment induit provenant des atomes d'iode qui se polarisent facilement;

3° *la perturbation de l'hybridation* de l'atome X de XH, sous l'influence des ponts d'hydrogène, peut donner non seulement un changement de la polarité des liaisons, mais aussi un changement d'orientation du vecteur moment dipolaire de toute la molécule (PhC≡CH—dioxanne).

Comme il résulte des mesures diélectriques et d'absorption infrarouge, pour un donneur de protons, $\Delta\mu$ est une fonction linéaire de $\Delta\nu$ uniquement pour le type déterminé (n ou π) de la liaison hydrogène.

Par contre, il n'y a pas de corrélation entre $\Delta\mu$ et $\Delta\nu$ pour d'autres donneurs. Ceci est beaucoup plus net lorsque l'on compare l'iodoforme et le triphénylcarbinol (tableaux I et II). Pour ces deux composés, les déplacements $\Delta\nu$ sont nettement différents, alors que les valeurs $\Delta\mu$ sont très peu différentes.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

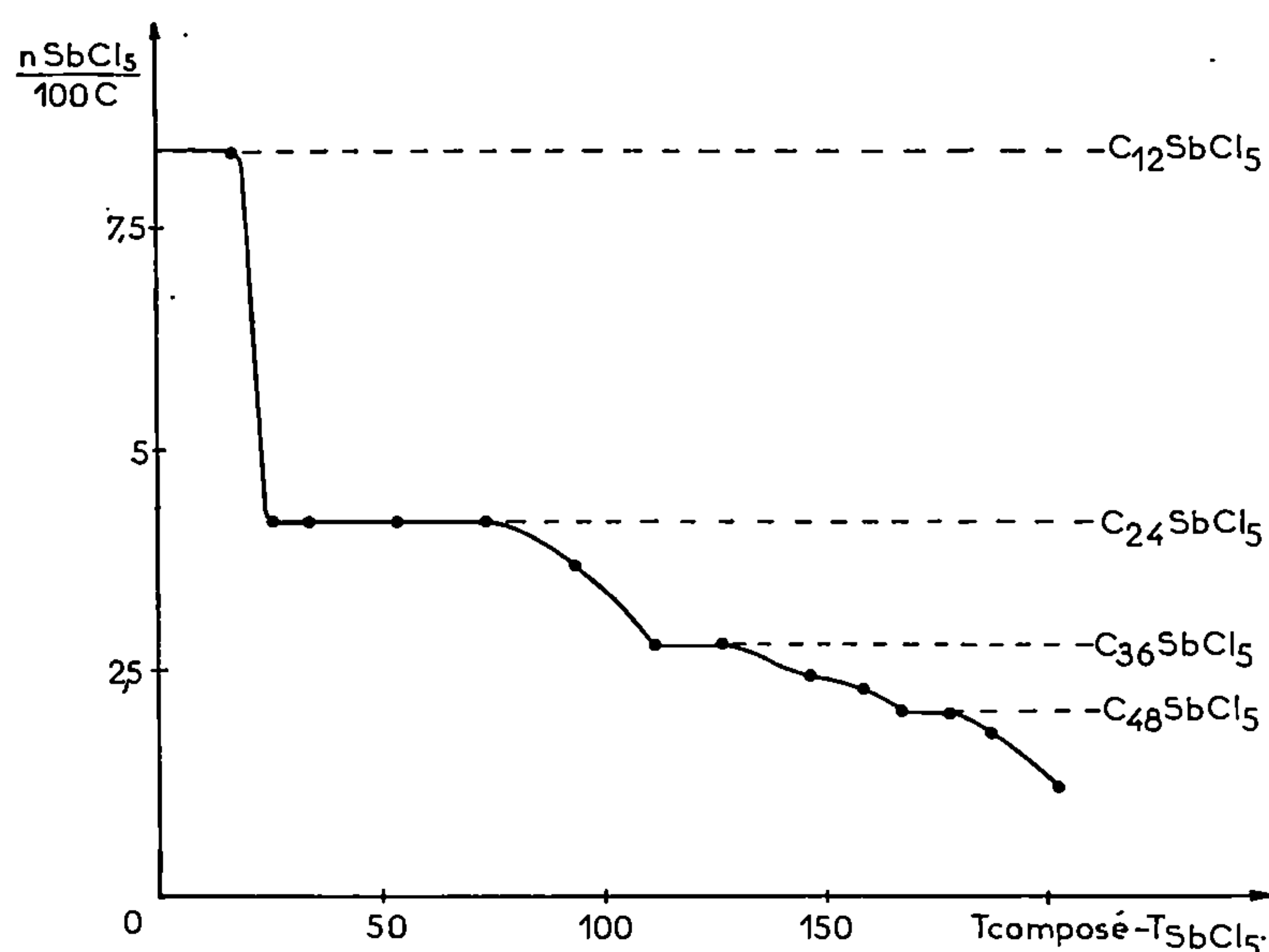
(1) L. SOBCZYK, *Roczniki chemii*, 33, 1959, p. 743.
(2) G. HEDESTRAND, *Z. Physik. Chem.*, B, 2, 1929, p. 428.
(3) T. BJORVATTEN et O. HASSEL, *Acta Chem. Scand.*, 16, 1962, p. 249.
(4) L. SOBCZYK et A. KOLL (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Université de Wroclaw,
Pologne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des composés graphite-pentachlorure d'antimoine.* Note (*) de MM. **Jean Mélin** et **Albert Herold**, présentée par M. Georges Champetier

L'action directe du pentachlorure d'antimoine sur le graphite permet d'obtenir des composés d'insertion définis, de formule générale $C_{12n}SbCl_5$ (n = 1, 2, 3, 4...).
Leur étude radiocristallographique et dilatométrique montre qu'il s'agit de composés de stade n, dont la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ est I_c = 9,42 Å pour le premier stade et I_c = 9,36 Å + (n — 1) 3,35 Å pour les stades suivants.
Dans chaque couche insérée les molécules de pentachlorure semblent être disposées en épitaxie sur les feuillets carbonés adjacents, selon une maille rectangulaire de paramètres a = 16,96 Å, b = 14,69 Å.

Dans une étude générale sur l'insertion des halogénures et oxyhalogénures dans le graphite, Croft a signalé l'existence de composés graphite-pentachlorure d'antimoine (1). L'action du chlore à 240°C sur un mélange



Isotherme de désorption à 168°C
du système graphite-pentachlorure d'antimoine.

de graphite et d'antimoine lui a donné un produit contenant 35 % de $SbCl_5$, qu'il formule $C_{46}SbCl_5$.

Nous avons opéré en tube scellé (2), par action directe sur le graphite du pentachlorure d'antimoine à l'état de liquide ou de vapeur. La réaction commence à 60°C, la température optimale se situant entre 160 et 200°C.

Seule l'action du liquide a permis d'obtenir le composé le plus riche de formule $C_{12}SbCl_5$.

La figure représente une courbe de dissociation isotherme de ce composé. On a porté, en abscisse, la différence entre la température T_c du composé (168°C) et celle T_{SbCl_5} du pentachlorure d'antimoine; en ordonnée, le nombre de molécules insérées pour cent atomes de carbone. Cette courbe met en évidence des composés de formule générale $C_{12n}SbCl_5$ ($n = 1, 2, 3, 4$).

La longueur des paliers, en particulier du second, montre que les produits obtenus sont relativement stables. Toutefois, au contact de l'atmosphère et à température ambiante, ils se dissocient très lentement pour donner des composés plus pauvres.

TABLEAU.

Composés.	Période d'identité. I_c (Å).	Dilatation calculée. (%).	Dilatation mesurée (%).
$C_{12}SbCl_5$...........	9,42	181	179 ± 5
$C_{24}SbCl_5$...........	12,72	90	92 ± 3
$C_{36}SbCl_5$...........	16,07	60	60 ± 3
$C_{48}SbCl_5$...........	19,42	45	44 ± 3

Les données figurant au tableau ci-dessus, déduites des clichés de Debye et Scherrer (raie K_α du cobalt), et de mesures de la dilatation selon l'axe $\vec{c}$ d'échantillons de pyrographite soumis à l'action du pentachlorure, conduisent aux conclusions suivantes :

Le nombre n figurant dans la formule $C_{12n}SbCl_5$, indique le stade du composé; la période d'identité selon l'axe $\vec{c}$ est :

$I_c = 9{,}42$ Å pour le premier stade;

$I_c = 9{,}36$ Å $+ (n - 1)\ 3{,}35$ Å pour le $n^{\text{ième}}$ stade.

Par ailleurs, les taches $h\,k\,0$ obtenues pour des composés du deuxième et du troisième stade peuvent être indexées dans une maille rectangulaire de paramètres :

$a = 15{,}96\ \text{Å} \# 1{,}42\ \text{Å} \times 12,$

$b = 14{,}69\ \text{Å} \# 2{,}46\ \text{Å} \times 6.$

Il est donc probable que dans chaque couche insérée les molécules de $SbCl_5$ sont disposées selon cette maille en épitaxie sur les feuillets carbonés adjacents.

Nous poursuivons l'étude de la structure et des propriétés physico-chimiques de ces composés remarquables par leur stœchiométrie et leur stabilité.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) R. C. Croft, *Austral J. Chem.*, 9, 1956, p. 184.
(2) A. Hérold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 199.

(*Laboratoire de Chimie minérale appliquée, associé au C.N.R.S.* n° 26, 1, *rue Grandville*, 54-*Nancy*, *Meurthe-et-Moselle*).

PHYSICOCHIMIE. — *Adsorption d'un sel d'ammonium quaternaire substitué par des films étalés de lécithine.* Note (*) de Mlle **Yolande Hendrikx** et Mme **Lisbeth Ter-Minassian-Saraga**, présentée par M. Georges Champetier.

Étude de l'adsorption du bromure de cétyltriméthylammonium ($C_{16}Br$), marqué au ^{14}C, par des films étalés de lécithine extraite du jaune d'œuf.
Déduction des aires partielles moléculaires du $C_{16}Br$ (constituant 1) et de la lécithine (constituant 2) dans les films binaires superficiels.
Effet de la lécithine étalée sur l'énergie libre partielle molaire du $C_{16}Br$ adsorbé.

L'étude des interactions dans les films binaires monomoléculaires par la méthode de pénétration d'un constituant soluble 1 dans un film monomoléculaire d'un constituant insoluble 2 a été introduite par Shulman et coll. (1).

Les films binaires que nous avons étudiés sont obtenus en étalant des volumes connus de lécithine (2) extraite du jaune d'œuf à la surface de solutions de $C_{16}Br$ (3) marqué au ^{14}C.

L'utilisation de $C_{16}Br$ marqué au ^{14}C nous permet, selon une technique mise au point au laboratoire (4), de mesurer directement l'adsorption des cations C_{16}^{+} à la surface de leurs solutions.

Les solutions de $C_{16}Br$ sont préparées en milieu tampon (KH_2PO_4-NaOH), pH 7, force ionique 0,1 M.

La figure 1 représente la variation de la densité superficielle des cations C_{16}^{+}, $\hat{\delta}$, en fonction de la concentration du $C_{16}Br$ en solution et de la densité superficielle des films étalés de lécithine. La densité superficielle des cations C_{16}^{+}, $\hat{\delta}$, est plus faible en présence des films étalés de lécithine; la « désorption » des cations C_{16}^{+} est plus importante lorsque la densité superficielle de la lécithine croît.

Parallèlement nous avons mesuré la tension superficielle, σ, des solutions de $C_{16}Br$ en fonction de leurs concentrations et de la densité superficielle des films étalés de lécithine.

Les mesures de tension superficielle sont effectuées, soit au moyen du tensiomètre de Guastalla, soit au moyen du tensiomètre de Dognon et Abribat.

Au moyen des deux séries d'expériences décrites ci-dessus, nous avons calculé les aires partielles moléculaires des deux constituants des films binaires superficiels de nos systèmes à σ, T et p constantes.

Soit, $\overline{\omega}_p$, l'aire moyenne moléculaire du mélange superficiel pour une pression p, on a

$$\overline{\omega}_p = \overline{\omega}_1(p)\, x_1 + \overline{\omega}_2(p)\, x_2,$$

où x_1 et x_2 correspondent respectivement aux fractions molaires superficielles de chaque constituant et $\overline{\omega}_1(p)$, $\overline{\omega}_2(p)$, aux aires partielles de chacun d'eux pour la pression superficielle p.

La figure 2 représente les isothermes des aires moléculaires du $C_{16}Br$ et de la lécithine, en fonction de la pression p, à l'état pur, soit $p(\omega_1^0)$ et $p(\omega_0^2)$ ainsi que les isothermes « partielles » de ces deux constituants dans le mélange superficiel 1/1, soit $p(\overline{\omega}_1)$ et $p(\overline{\omega}_2)$. On constate une expan-

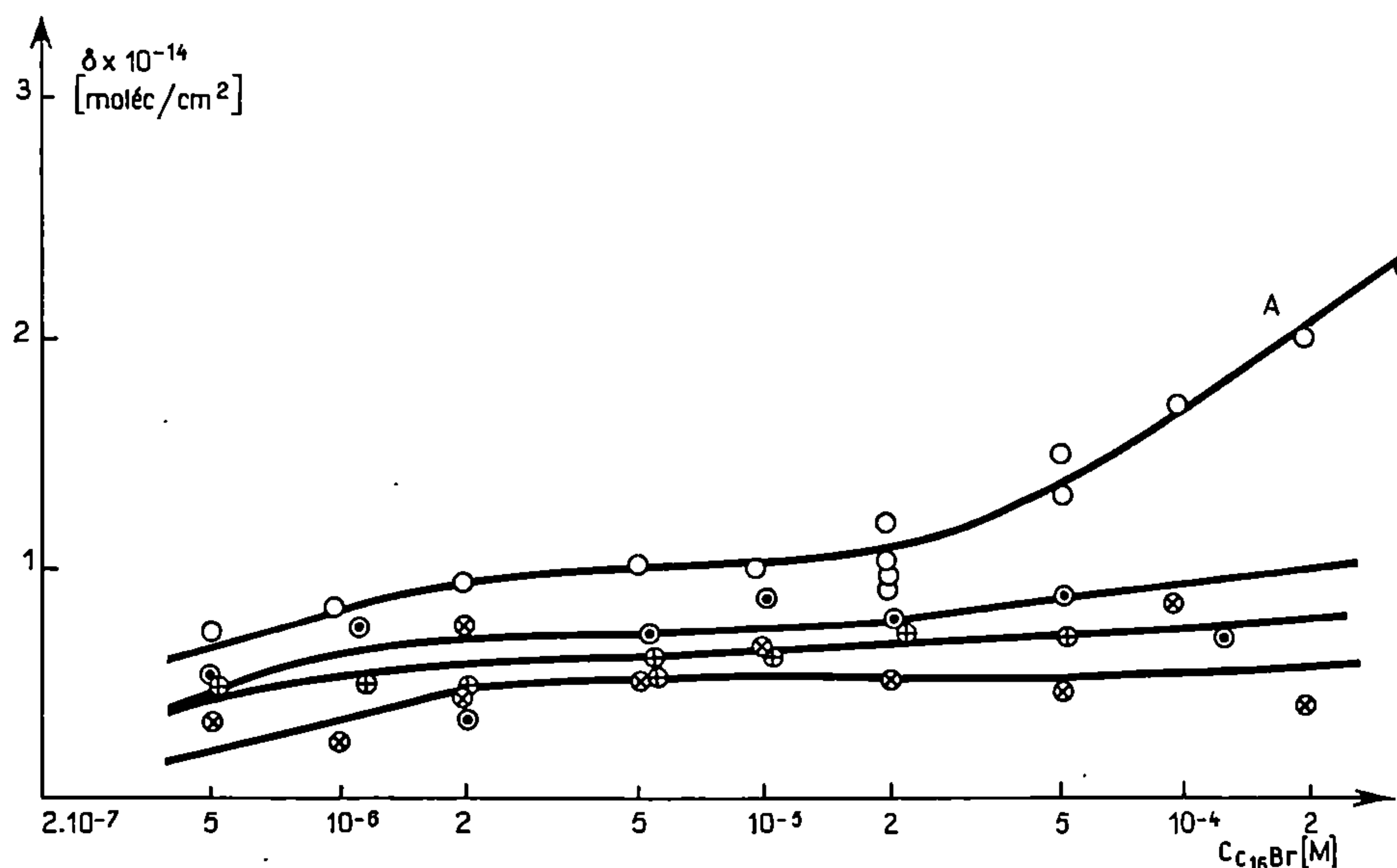


Fig. 1. — Variation de la densité superficielle, δ, des cations C_{16}^+ à la surface de leurs solutions en fonction de la concentration du $C_{16}Br$ en solution et de la densité superficielle du film étalé de lécithine :

(A) ○, densité superficielle de la lécithine : o;

(B) ⊙, densité superficielle de la lécithine : 3,39.10[13] mol/cm²; aire/moléc. de lécithine : 292 Å²;

(C) ⊕, densité superficielle de la lécithine : 6,85.10[13] mol/cm²; aire/moléc. de lécithine : 146 Å²;

(D) ⊗, densité superficielle de la lécithine : 1,37.10[14] mol/cm²; aire/moléc. de lécithine : 73 Å².

sion du $C_{16}Br$ dans le mélange 1/1 [(D) → (B)] et une compression de la lécithine pour ce même mélange [(E) → (C)].

La présence des molécules de lécithine modifie l'énergie libre partielle molaire et le coefficient d'activité du savon en surface. Nous avons déduit ces variations pour un mélange binaire $(1+2)$ bidimensionnel constitué de molécules de dimensions différentes en utilisant le formalisme de Hildebrand ([5]) adapté aux solutions superficielles. L'expression du potentiel chimique utilisée est celle proposée par Defay et Prigogine ([6]).

On trouve ainsi que lorsque de la lécithine est ajoutée à un film pur de $C_{16}Br$, la variation du coefficient d'activité de ce dernier est égale à

$$\mathrm{RT}\,\Delta \ln f_1^a = \sigma\overline{\omega}_1 - \sigma_1^0\omega_1^0 - \mathrm{RT}\ln\frac{n_1^a\overline{\omega}_1}{n_1^a\overline{\omega}_1 + n_2^a\overline{\omega}_2} - \mathrm{RT}\,\frac{n_2^a\overline{\omega}_2}{n_1^a\overline{\omega}_1 + n_2^a\overline{\omega}_2}\left(1 - \frac{\overline{\omega}_1}{\omega_2}\right),$$

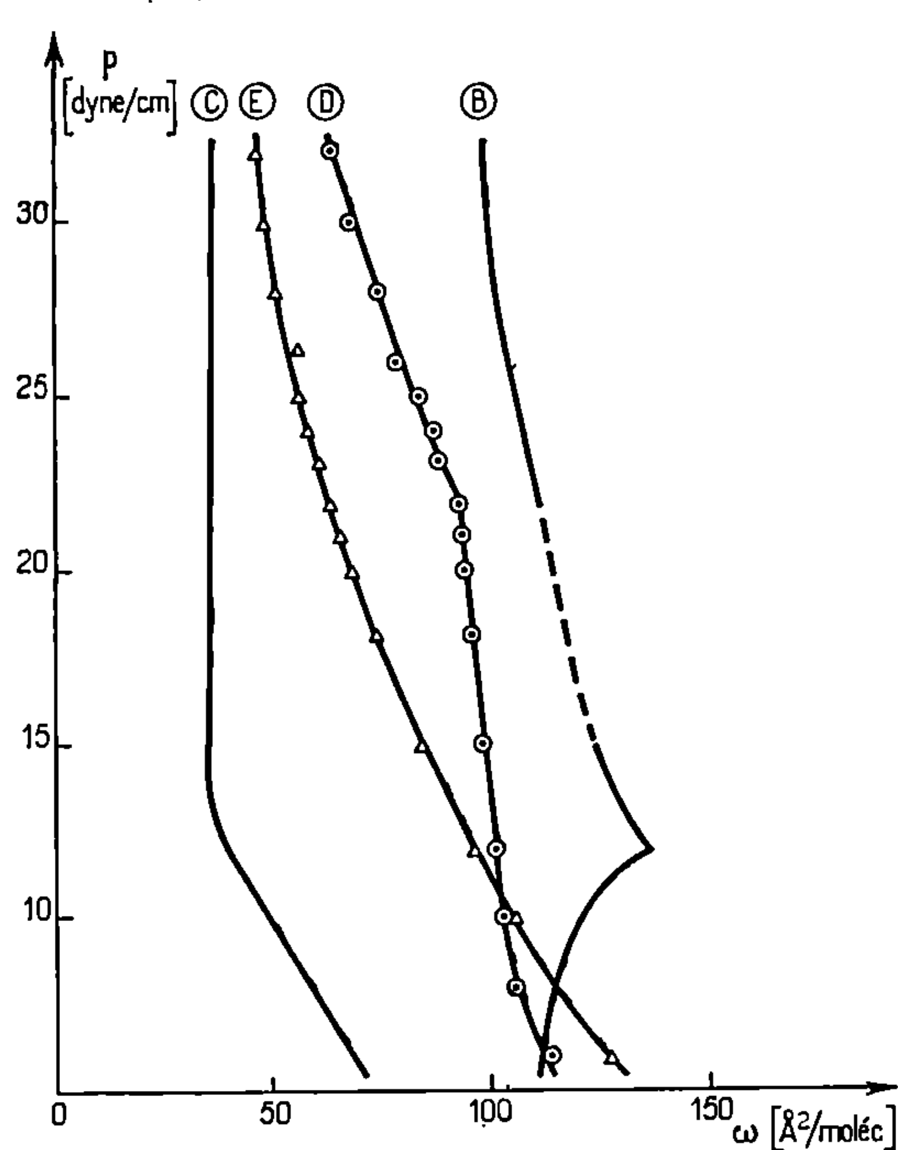


Fig. 2.

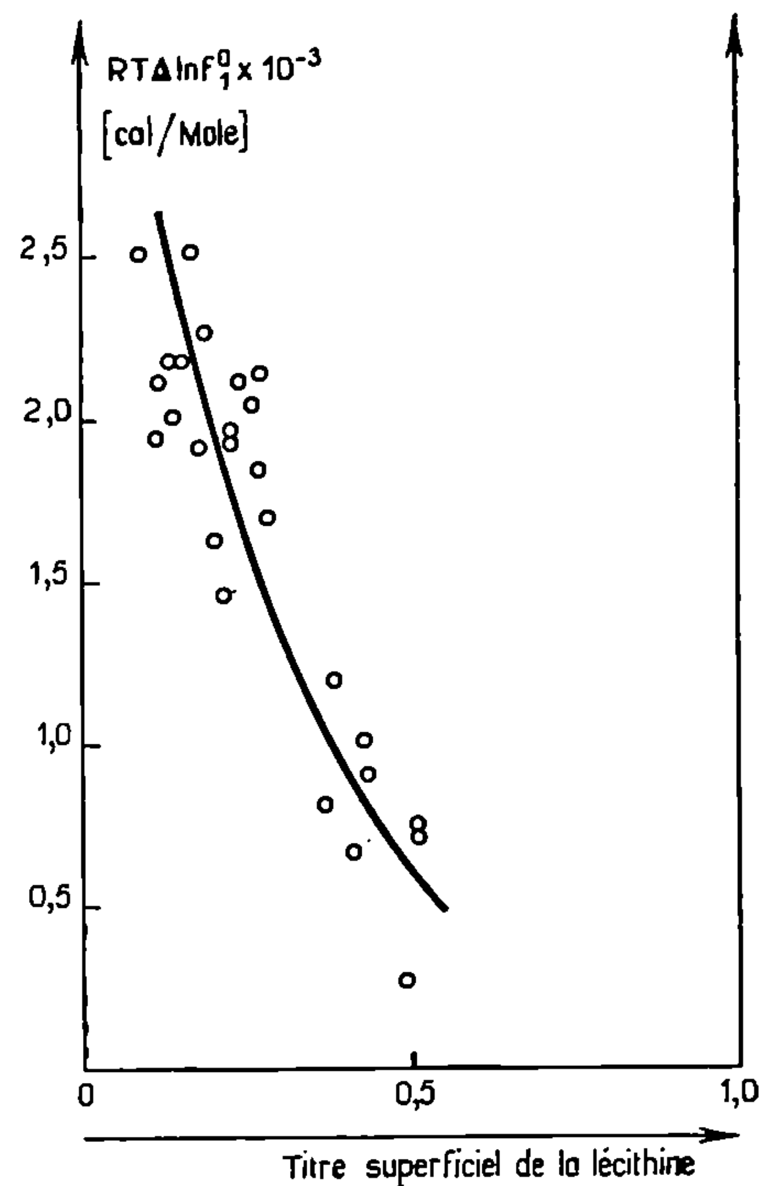


Fig. 3.

Fig. 2. — Isotherme des aires moléculaires en fonction de la pression du $C_{16}Br$ à l'état pur, $p(\omega_1^0)$, et celle de la lécithine à l'état pur, $p(\omega_2)$, ainsi que les isothermes de chacun de ces deux constituants dans le mélange superficiel 1/1, $p(\omega_1)$ et $p(\omega_2)$.

(D) ⊙ = $p(\omega_1^0)$; (E) Δ = $p(\omega_2^0)$; (B) $p(\omega_1)$; (C) $p(\omega_2)$.

Fig. 3. — Variation de l'énergie libre de mélange partielle molaire des cations C_{16}^+ dans le film superficiel, RT Δ ln f_1^a en fonction du titre superficiel de la lécithine.

où

f_1^a, coefficient d'activité du constituant 1 dans le film binaire;

n_1^a, n_2^a, respectivement, nombre de moles de 1 et de 2 dans le film binaire;

ω_1^0, $\overline{\omega}_1$, $\overline{\omega}_2$, respectivement, aire moléculaire de 1 dans le film pur et aires partielles moléculaires de 1 et de 2 dans le film binaire;

σ_1^0, σ, respectivement, tension superficielle de la solution en absence de 2, 1 adsorbé, et tension superficielle de la solution, 1 adsorbé + 2 étalé;

R, T, respectivement constante de gaz et température absolue;

RT $\Delta \ln f_1^a$, représente l'effet de la lécithine sur l'énergie libre partielle molaire du $C_{16}Br$ adsorbé.

La figure 3 représente la variation de l'énergie libre partielle molaire du $C_{16}Br$ dans le film, RT $\Delta \ln f_a^1$, en fonction du titre superficiel de la lécithine. Celle-ci semble augmenter f_a^1 (répulsion du $C_{16}Br$).

Par contre, la lécithine se « condenserait » en présence des cations C_{16}^+ (*fig.* 2) : les molécules du solvant-lécithine polarisées et ordonnées dans

le champ des derniers ions peuvent occuper des aires plus faibles qu'à l'état de film pur.

Ce même phénomène pourrait se produire dans les membranes artificielles bimoléculaires ou dans les membranes biologiques. Pour celles-ci cette « condensation » pourrait être à l'origine de *pores passagers* qui laisseraient passer les ions minéraux ou organiques sans pour autant déplacer les molécules de lécithine de ces membranes.

En conclusion, l'étude présente de la pénétration dans les couches monomoléculaires étalées fournit un modèle qui permet l'étude à l'échelle moléculaire de processus fondamentaux liés à la perméabilité des ions.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) D. G. Dervichian, *Surface Phenomena in Chemistry and Biology*, edited by J. F. Danielli, K. A. G. Pankhurst, A. C. Riddiford, 1958, p. 70.

(2) M. Dervichian a mis cette lécithine à notre disposition.

(3) Le $C_{16}Br$ marqué au ^{14}C nous a été fourni par « Radiochemical Center », Amersham, Angleterre.

(4) M. de Heaulme, Y. Hendrikx, A. Luzzati et L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Chim. Phys.*, 64, n° 9, 1967, p. 1363.

(5) J. H. Hildebrand et R. L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Dover Publications, Inc., New-York, 1964, chap. VI.

(6) R. Defay et I. Prigogine, *Tension superficielle et adsorption*, éditions Desoer, 1950, chap. XXIV.

(*Physicochimie des surfaces et des Membranes, Faculté de Médecine, 45, rue des Saints-Pères, 75-Paris, 6e.*)

ÉQUILIBRES CHIMIQUES. — *Application de la croissance en solution du phosphure de gallium à l'étude de la tension de dissociation du* GaP. Note (*) de MM. **Georges Bougnot** et **André Joullie**, transmise par M. Louis Néel.

On montre comment à partir de la méthode de croissance en solution du GaP on peut préciser le diagramme d'équilibre pression-température du système binaire Ga-P du côté riche en gallium. Les résultats sont comparés à ceux déjà obtenus par d'autres chercheurs.

La synthèse du phosphure de gallium à partir d'une solution de phosphore dans le gallium nécessite la connaissance de la tension de dissociation de ce composé en fonction de la température ([1]). Cette tension de dissociation est égale à la tension de vapeur de phosphore régnant au-dessus du système GaP solide-solution liquide saturée, lorsque l'équilibre est atteint ([2]). Des mesures directes de cette tension ont été réalisées à diverses températures [([3]) à ([7])].

La méthode que nous proposons permet, à l'inverse, de mesurer les températures d'équilibre du système (liquide-solide) pour des tensions de vapeur de phosphore données. Si on impose une pression connue et invariable de phosphore P_e, au-dessus du gallium liquide maintenu immobile dans un gradient de température constant, il n'existe qu'une seule température T_e d'équilibre du système (GaP solide-solution liquide). Cela se traduit par la formation d'une interface liquide-solide dont la température est la température d'équilibre T_e sous la pression P_e.

La figure 1 représente de façon schématique la disposition, dans une ampoule en quartz initialement scellée sous vide secondaire, du phosphore, de la solution contenue dans un creuset en graphite, et des cristaux de GaP formés lorsque l'équilibre est atteint.

Le phosphore est placé dans une zone froide isotherme. Cette zone fixe la valeur de la pression dans le tube de réaction. La loi donnant la tension de vapeur du phosphore en fonction de la température est celle de Honig ([8]). Elle s'applique au phosphore rouge solide. Nous avons utilisé cette variété avec du phosphore rouge commercial soigneusement dégazé.

Le gallium est soumis à l'action de deux gradients thermiques différents, ce qui permet une double mesure de la température d'équilibre T_e.

Le profil des températures est mesuré et repéré le long du creuset en cours de manipulation. T_e est alors déterminée par la position d'équilibre des interfaces à l'intérieur du creuset.

La cristallisation du GaP est un phénomène lent. Les manipulations, en particulier celles pratiquées sous faibles tensions de vapeur de phosphore (voisines de 10^{-2} atm), doivent durer suffisamment longtemps pour permettre à l'interface de trouver son équilibre définitif.

Si tel n'est pas le cas, au cours du refroidissement brutal qui suit l'arrêt des fours, le phosphore qui se trouve dans la zone de sursaturation au-delà de l'interface cristallise sous forme de plaquettes d'aspect dendritique.

Les interfaces les plus nettes ont été observées à hautes températures (voisines de 1100°C). Les lingots de GaP obtenus sont des polycristaux à grains orange ou rouge brique, de taille inférieure au millimètre cube. Il n'a pas été possible d'obtenir des interfaces bien définies à des températures inférieures à 900°C.

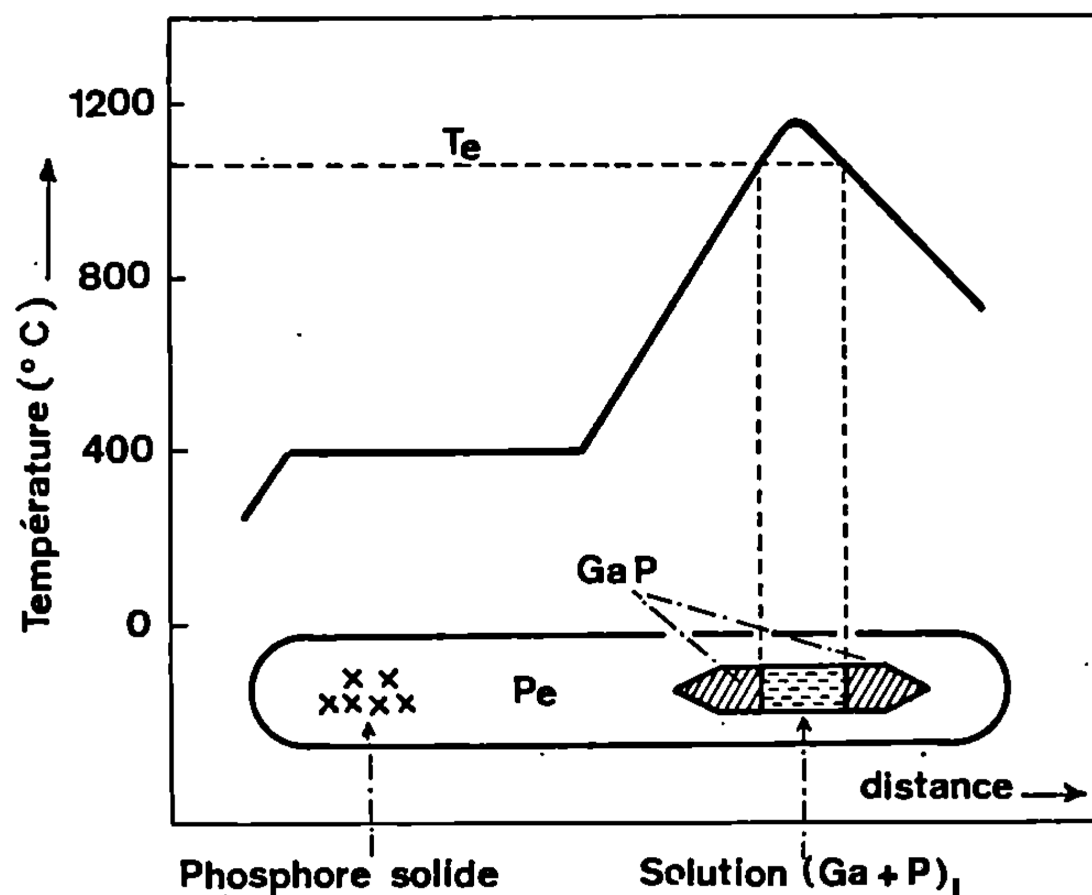


Fig. 1. — Principe de détermination de la température d'équilibre de la solution.

En aucun cas du GaP ne s'est développé dans un liquide porté à des températures inférieures à 800°C. Ce phénomène s'interprète en supposant que la viscosité du gallium est trop élevée pour autoriser une diffusion suffisamment rapide du soluté.

Les résultats de nos mesures dans un domaine de températures compris entre 900 et 1115°C sont précisés dans le tableau et reportés sur la figure 2.

TABLEAU.

Pression P_e (atm).	Température de l'interface (°C).	Gradient moyen à l'interface (°C/cm).
$(1,2 \pm 0,2).10^{-2}$	900 ± 10	30
$(4,5 \pm 0,5).10^{-2}$	970 ± 15	95
$(8 \pm 1,5).10^{-2}$	1025 ± 15	105
$(8 \pm 1,5).10^{-2}$	1015 ± 15	100
$(2,5 \pm 0,3).10^{-1}$	1105 ± 20	140
$(2,5 \pm 0,3).10^{-1}$	1115 ± 15	120

L'erreur sur la pression est évaluée en fonction de l'erreur de mesure de température et des fluctuations de température du phosphore.

L'erreur sur la température d'équilibre est relativement élevée car elle tient compte des erreurs de mesure du profil de température le long du

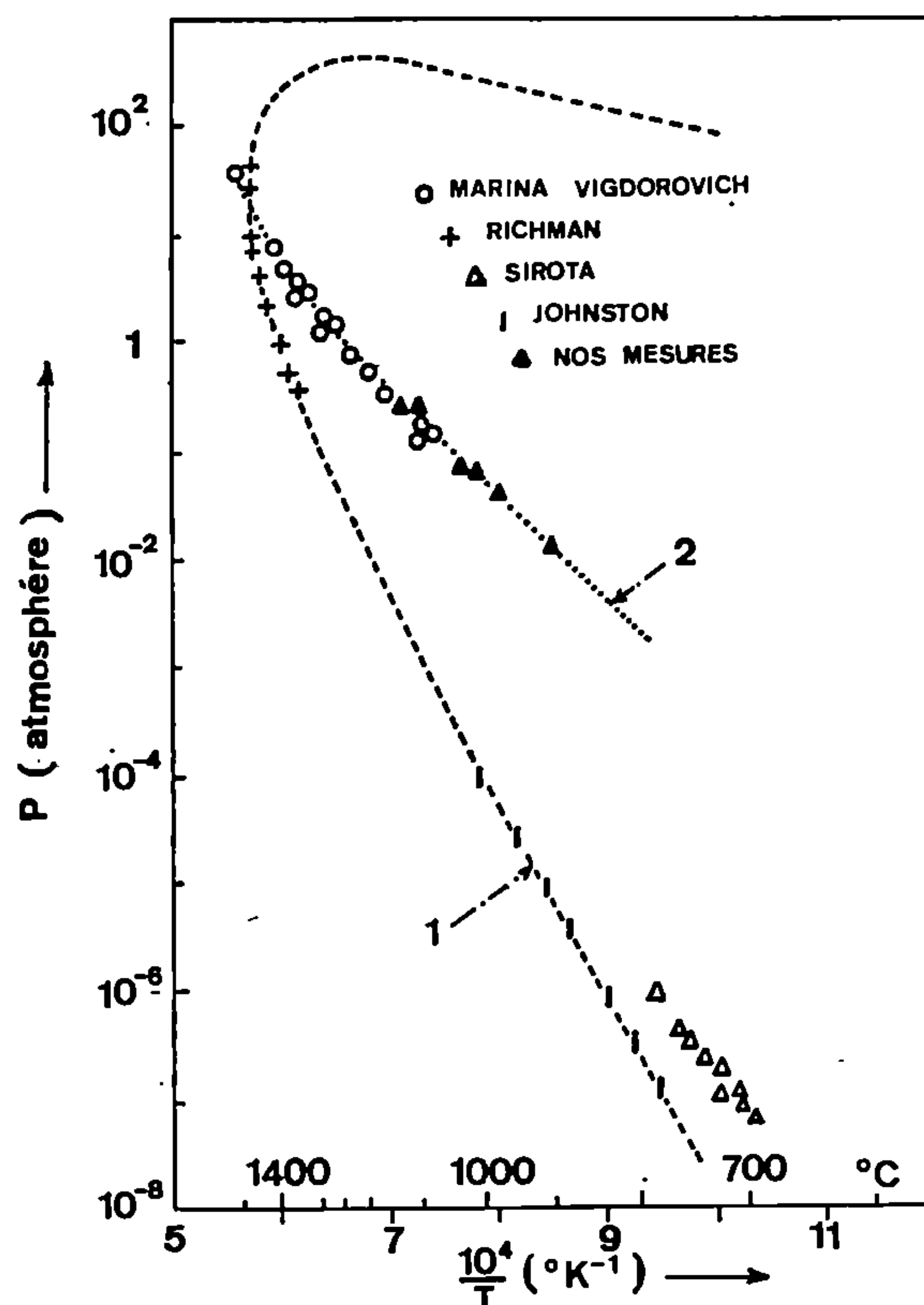


Fig. 2. — Tension de dissociation du GaP le long du liquidus.

creuset, et des erreurs de détermination de la position de l'interface (fonction de la netteté de l'interface et de la valeur du gradient thermique à l'interface).

Nos mesures sont en accord avec les résultats expérimentaux de Marina [3] et ceux de Vigdorovich [4], ce qui nous a permis de tracer la courbe (2), très au-dessus de la courbe (1) de Thurmond.

Cette technique d'étude de l'équilibre liquide-solide du GaP nous paraît susceptible de généralisation à d'autres composés du type III-V pouvant cristalliser en solution.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) J. F. Miller, *Compound semiconductors*, vol. 1, p. 194. R. K. Willardson et H. L. Goering, Reinhold Publishing Corporation, 1962.

(2) C. D. Thurmond, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1965, p. 785.

(3) L. I. Marina, *Russian J. Phys. Chem.*, 36, 1962, p. 575.

(4) V. N. Vigdorovich, *Gosudarstvernny Nauchno-iss ledovaletskiy I proektnyy institut redkometallicheskay promiphlennosti*, 10, 1963.

(5) D. Richman, *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 1963, p. 1131.

(6) W. D. Johnston, *J. Electrochem. Soc.*, 110, 1963, p. 117.

(7) N. N. Sirota, chap. II de *Semiconductors and Semimetals*, vol. 4, éd. Willardson et Berr, Academic Press, 1968.

(8) R. Honig, *R.C.A. Review*, 1962, p. 567.

(*Centre d'Études d'Électronique des Solides,*
place Eugène-Bataillon, 34-*Montpellier*, *Hérault*.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Profils apparaissant aux joints de grains de l'aluminium au cours d'un polissage électrolytique.* Note (*) de M. **Bernard Baroux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Contrairement à ce qui est généralement admis, la dissolution anodique d'un métal n'est pas toujours plus rapide à l'aplomb des joints intergranulaires. Dans certaines conditions, le polissage électrolytique des bicristaux d'aluminium peut faire apparaître le long des joints intergranulaires un profil en creux ou en relief, dont les dimensions sont de l'ordre du dixième de micron. Pour un bicristal donné, le sens de ce profil dépend essentiellement de l'orientation cristallographique du plan de surface dans le bicristal.

En effectuant le polissage électrolytique de bicristaux d'aluminium dans des bains à l'acide perchlorique ([1]) nous avons constaté la formation, le long du joint, d'un profil, en creux ou en relief suivant les cas, dont la nature dépend de l'orientation cristallographique du plan de surface (P) dans le bicristal et dont les dimensions sont de l'ordre de 0,1 μ. Ce phénomène nous a paru pouvoir donner des indications sur les forces mises en jeu dans le raccordement des deux cristaux au voisinage du plan de joint (J) et du plan de surface (P). Le fait que le profil puisse être en relief justifiait une étude plus systématique.

Nous disposions de bicristaux d'aluminium de différentes puretés, orientés avec précision ([2]). Nous avons particulièrement étudié les bicristaux de flexion symétriques d'axe $\langle 001 \rangle$ que nous avons polis suivant des plans (P) perpendiculaires à (J). Nous avons pu observer les profils de polissage à l'aide de l'interféromètre à deux ondes de Nomarski ([3]). Les figures 1 et 2 représentent les interférogrammes obtenus et les profils qui leur correspondent dans les différents cas. Le phénomène ne semble dépendre qualitativement ni de la pureté de l'aluminium utilisé (dans des limites de 99,9 à 99,996 %) ni des paramètres de la cellule électrolytique, ni de la durée de l'expérience tant que la qualité du polissage est suffisante pour permettre l'observation interférométrique. Les résultats peuvent être mis en relation avec l'orientation cristallographique réciproque des deux cristaux, comme le montrent les figures 1 et 2.

Une étude portant sur des bicristaux de flexion symétriques désorientés de 70° autour de $\langle 001 \rangle$ a permis de dégager l'influence de l'orientation cristallographique de (P) par rapport au bicristal. La figure 3 représente la projection des deux réseaux sur le plan (001) perpendiculaire à l'axe de flexion Δ; on appellera $\bar{u}$ un vecteur contenu dans le plan de joint, perpendiculaire à Δ et orienté comme il est indiqué sur la figure. On définira le plan de surface (P) par sa normale rentrante $\bar{p}$ contenue dans le plan de joint (J), que l'on repérera par rapport au vecteur $\bar{u}$ à l'aide de l'angle φ (*fig.* 4) affecté du signe + si $\bar{p}$ et $\bar{u}$ font un angle aigu et du signe — s'ils font un angle obtus.

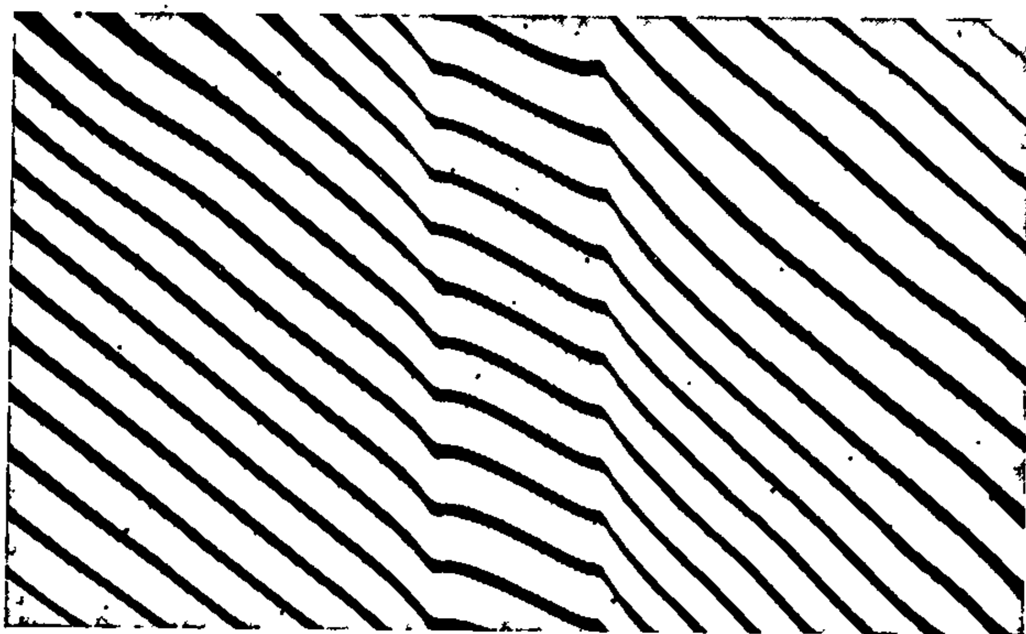


Fig. 1 *a*.

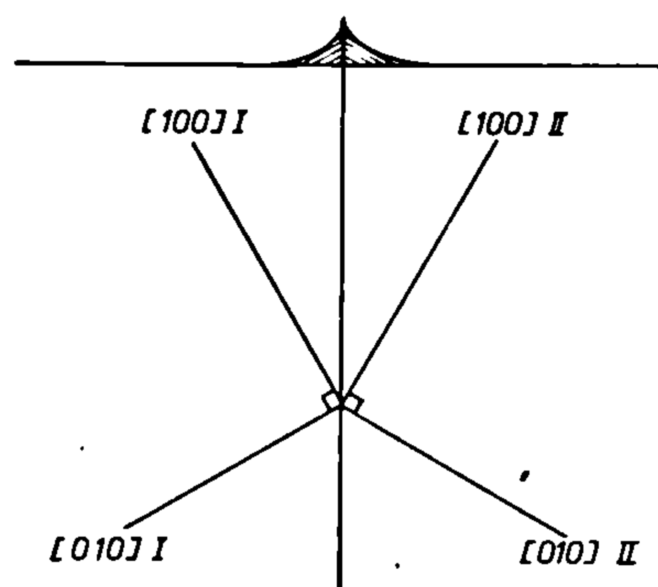


Fig. 1 *b*.

Fig. 1 *a*. — Interférogramme
représentant l'intersection d'un joint de flexion symétrique d'axe ⟨001⟩
avec un plan de polissage d'angle $\varphi = +90°$.

Fig. 1 *b*. — Interprétation de l'interférogramme 1 *a*.
Le profil observé correspond à la formation d'un relief
à l'intersection du joint intergranulaire et du plan de polissage.

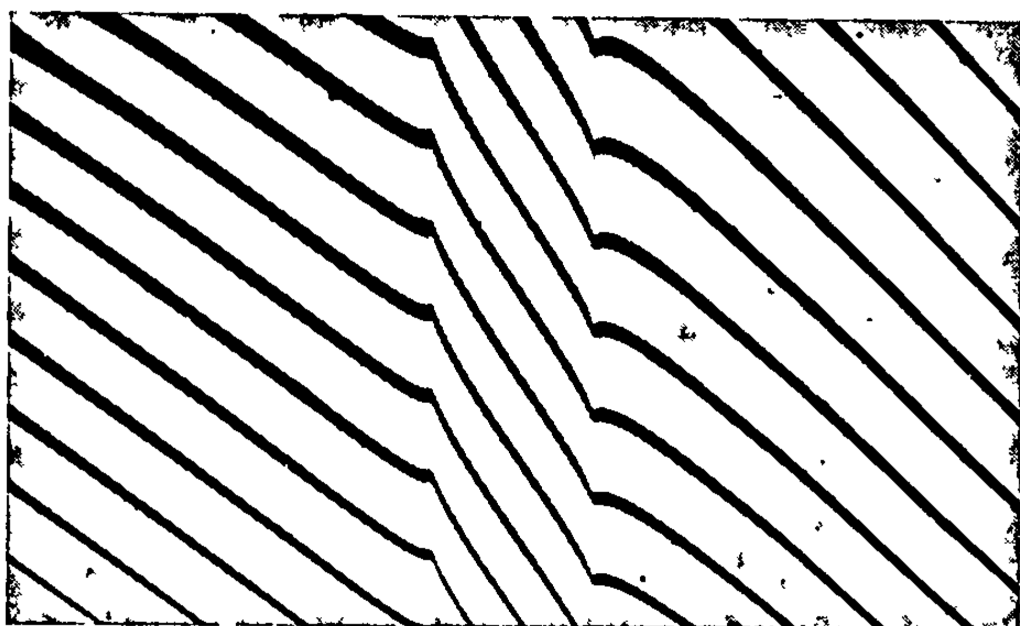


Fig. 2 *a*.

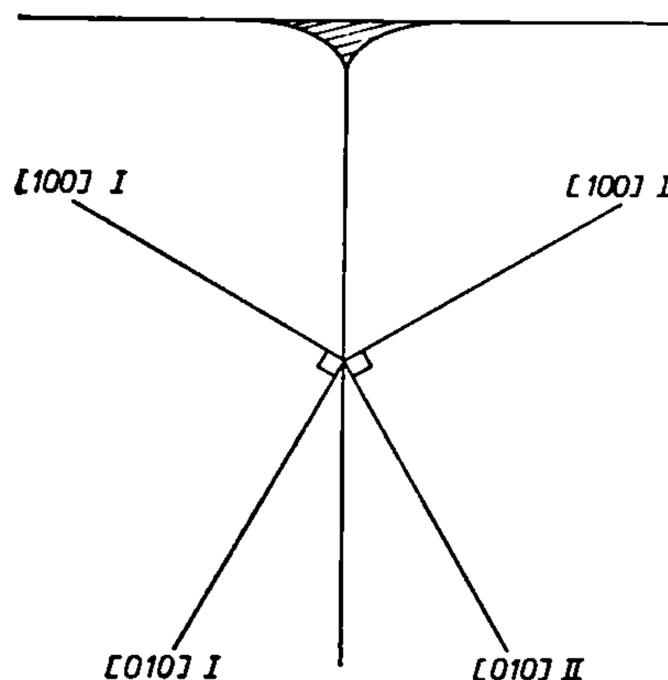


Fig. 2 *b*.

Fig. 2 *a*. — Interférogramme
représentant l'intersection d'un joint de flexion symétrique d'axe ⟨001⟩
avec un plan de polissage d'angle $\varphi = -90°$.

Fig. 2 *b*. — Interprétation de l'interférogramme 2 *a*.
Le profil observé correspond à la formation d'un sillon
à l'intersection du joint intergranulaire et du plan de polissage.

L'expérience montre que lorsque (P) est perpendiculaire à l'axe de flexion ($\varphi = 0$) le polissage ne fait apparaître aucun profil le long du joint. Il en est de même lorsque φ est inférieur à une valeur particulière φ_0 voisine de 45°. Au contraire, lorsque (P) contient l'axe de flexion et si $\overline{p}$ et $\overline{u}$ sont de même sens ($\varphi = +90°$), on observe la formation d'un relief (*fig.* 1); lorsque (P) contient l'axe de flexion et si $\overline{p}$ et $\overline{u}$ sont de sens

contraire ($\varphi = -90^0$), on observe la formation d'un sillon (*fig.* 2). Enfin, lorsque φ est positif et supérieur à φ_0, le profil est analogue à celui représenté sur la figure 1 ($\varphi = +90^0$), alors que s'il est négatif et inférieur à $-\varphi_0$ le profil est analogue à celui représenté sur la figure 2 ($\varphi = -90^0$).

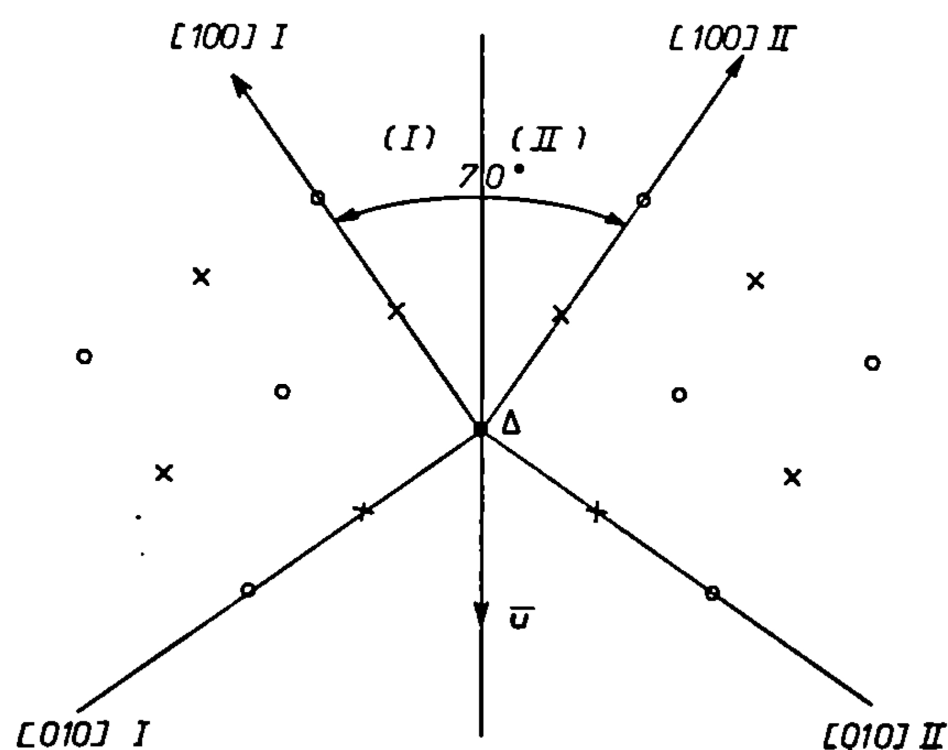


Fig. 3. — Définition du vecteur $\bar{u}$ pour un bicristal de flexion symétrique d'axe ⟨ 001 ⟩ de désorientation égale à 70°. Le plan de la figure est perpendiculaire à l'axe de flexion Δ.

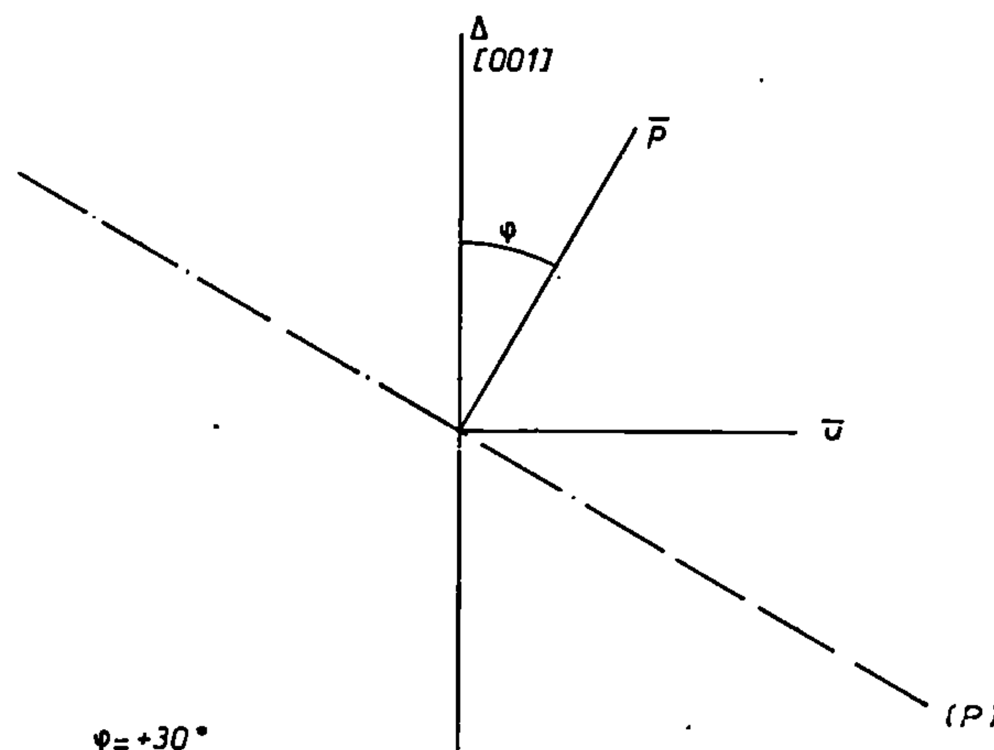


Fig. 4. — Repérage d'un plan orienté (P) relativement à un bicristal de flexion symétrique d'axe ⟨ 001 ⟩. Le plan de la figure est le plan de joint : il contient l'axe de flexion Δ et le vecteur $\bar{u}$.

Dans le but d'examiner les relations éventuelles de ce phénomène avec la structure de joint, nous avons effectué une étude analogue sur des bicristaux de flexion symétrique d'axe ⟨001⟩, dont les désorientations ω étaient comprises entre 0 et 90°. Les observations effectuées sur les trois faces d'angle φ égal à −90, 0 et +90° confirment strictement les résultats précédents quelle que soit la valeur de la désorientation ω. Néanmoins si ω est inférieur à 15° on n'observe ni sillon ni relief; si ω est égal à 85°

les dimensions du profil sont fortement diminuées alors que pour les valeurs inférieures à la désorientation, elles sont toujours de l'ordre de 0,1 μ.

Nous avons examiné de la même façon, le comportement au polissage de bicristaux de flexion symétriques d'axes différents de ⟨001⟩. Les résultats sont comparables et semblent dépendre essentiellement de la nature et de l'orientation du plan de surface relativement au bicristal. C'est ainsi que si l'on considère un bicristal dont les cristaux sont en position de macle suivant le plan {111} et si le polissage s'effectue suivant un plan perpendiculaire à un axe {112} on observe un profil dont la nature et l'amplitude sont semblables à celui apparaissant dans les cas représentés par les figures 1 et 2. De façon générale ce type de profil apparaît identiquement à lui-même dès que le plan de polissage est différent d'un plan dense de type {111}, {001} ou {011} et ce, quelle que soit la nature du bicristal, pourvu que la désorientation dépasse un certain seuil (égal à 15° pour les bicristaux d'axe ⟨001⟩).

Ces résultats nous ont semblé liés principalement, non à l'existence d'un profil d'équilibre local gouverné par les lois de tensions superficielles (4) mais à l'existence au voisinage du joint d'une structure particulière (5), différente de la structure cristalline normale, dont la nature modifie la valeur du champ cristallin au voisinage de la surface. Nous nous proposons de développer ce point de vue prochainement.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) Bain n° 1. Polissage lent (bain Jacquet) : acide perchlorique, 333 cm^3; anhydride acétique, 666 cm^3.

Bain n° 2. Polissage rapide : acide perchlorique, 180 cm^3; alcool méthylique, 820 cm^3.

(2) C. Goux, *Rev. Mét.*, 58, 1961, p. 661 et 769.

(3) G. Nomarski et Mme Weill, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 52, 1955, p. 121.

(4) H. Mykura, *Acta Mét.*, 9, 1961, p. 570.

(5) C. Goux, *Acta Mét.*, 11, 1963, p. 111.

(Département de Métallurgie, École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne, 158 bis, cours Fauriel, 42-Saint-Étienne, Loire.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur le durcissement par trempe des alliages ordonnés* Fe-Al *de type* $L2_0$. Note (*) de M. **Jean Rieu**, présentée par M. Georges Chaudron.

La dureté des alliages monophasés Fe-Al, ordonnés de type $L 2_0$, peut être fortement accrue par un traitement de trempe. Ce phénomène n'est pas directement lié à l'influence des variations du degré d'ordre. Il est en corrélation avec la quantité de lacunes piégées au cours de la trempe. Il n'a pas été possible de mettre nettement en évidence, par micrographie électronique ou par radiocristallographie, une différence de structure entre les échantillons recuits ou trempés.

De nombreuses études ont été consacrées à l'influence des traitements thermiques sur les propriétés mécaniques des alliages à transformation ordre-désordre. On a observé, par exemple, que la trempe peut, dans

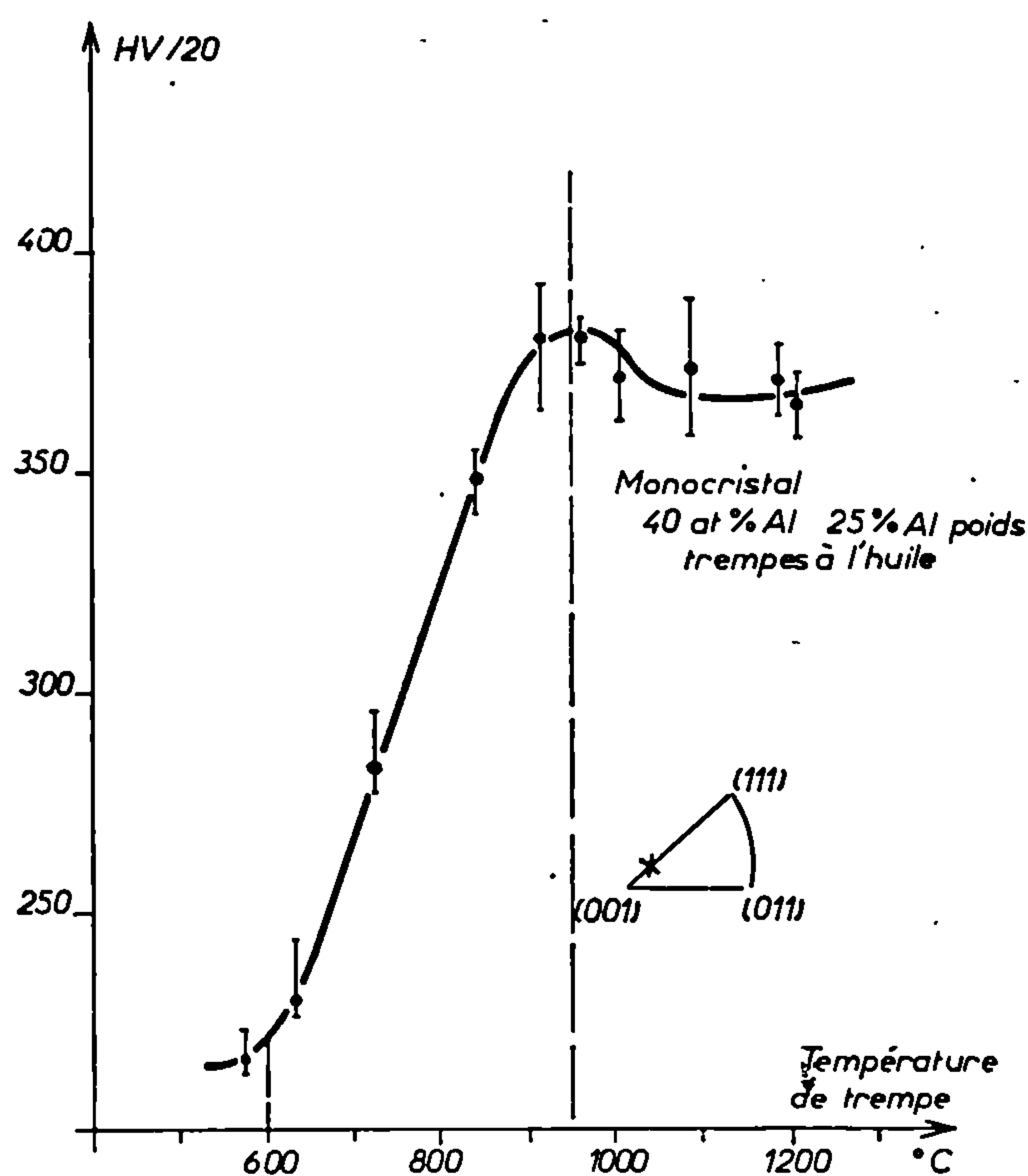


Fig. 1. — Dureté après trempe en fonction de la température de trempe pour un alliage à 40 at. % d'aluminium.

certaines conditions, modifier sensiblement les propriétés mécaniques et, généralement, ce phénomène a été relié à la valeur du degré d'ordre à la température de trempe [(1), (2), (3)]. A cet égard, les alliages Fe-Al de structure $L 2_0$ présentent de notables particularités.

Dans un alliage Fe-Al à 40 at. % d'aluminium, par exemple, le degré d'ordre mesuré en température ne commence à décroître de manière

appréciable qu'à partir de 900°C; il s'annule au voisinage de 1150°C. De plus, cet alliage se réordonne très rapidement au cours de la trempe et des mesures radiocristallographiques ne permettent pas de détecter de différence entre les degrés d'ordre d'échantillons trempés ou recuits. Cependant, les propriétés mécaniques de cet alliage évoluent considérablement dès que la température de trempe dépasse 600°C : la dureté après trempe à l'huile croît de 220 à 380 HV/20 lorsque la température de trempe passe de 600

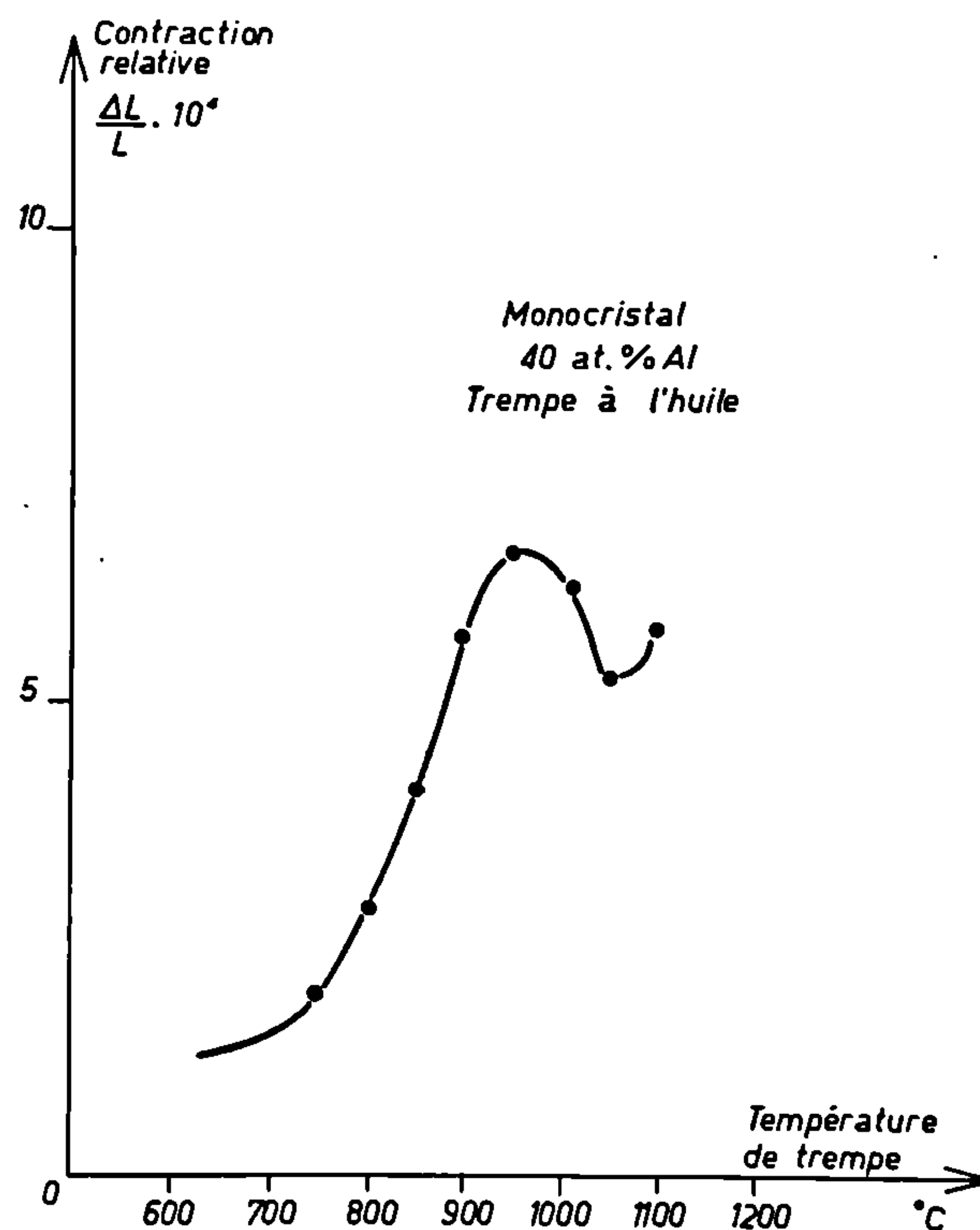


Fig. 2. — Contraction relative au cours d'un revenu à 400°C d'un échantillon monocristallin trempé à l'huile.

à 950°C (*fig.* 1). Pour des températures de trempe plus élevées, des phénomènes plus complexes apparaissent. Leur effet se traduit par la présence d'un maximum de dureté pour une température de trempe voisine de 950°C. Le durcissement observé après des trempes depuis des températures comprises entre 600 et 950°C ne correspond pas à des variations mesurables du degré d'ordre.

Par contre, il existe une corrélation très nette entre ce durcissement et la densité de lacunes retenues par trempe. Nous avons, en effet, montré précédemment ([4]) qu'une grande quantité de lacunes peut être retenue par trempe dans ces alliages et qu'il est possible de l'évaluer en mesurant la contraction que subit, au cours d'un revenu, un échantillon dilatométrique trempé. La courbe de la figure 2 indique comment varie la

contraction $\Delta L/L$ en fonction de la température de trempe : l'analogie avec la courbe de la figure 1 apparaît clairement.

De plus, la dureté évolue au cours d'un revenu à 400°C, par exemple, suivant la même loi, en fonction du temps, que la concentration en lacunes.

Nous avons cherché à préciser si des différences de structure observables affectent les alliages trempés ou recuits : aucun résultat positif n'a pu être obtenu.

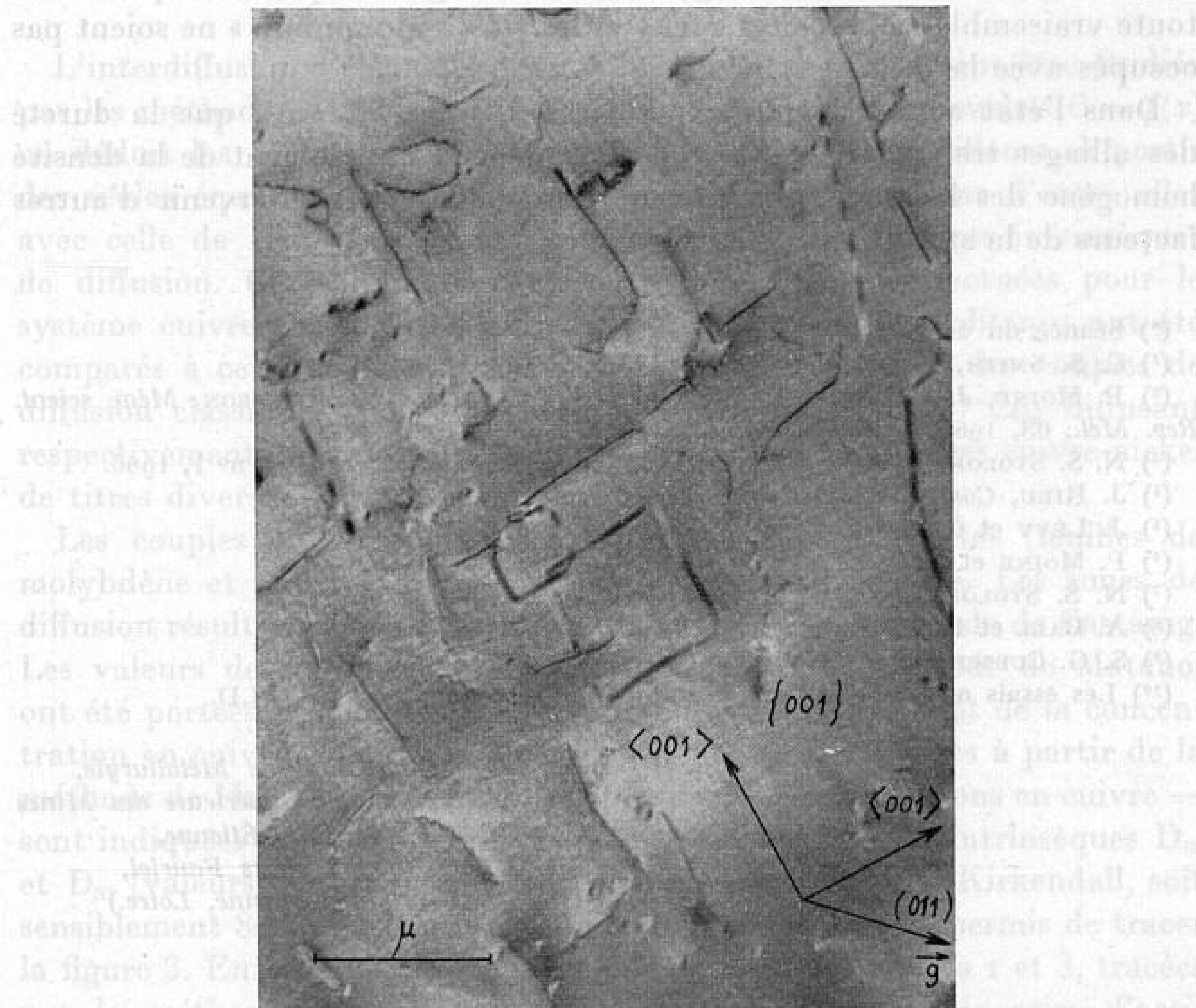


Fig. 3. — Figures de dislocations en forme de carrés dans un plan {001}.

Nous avons, en particulier, examiné au microscope électronique des lames minces découpées par sciage électrolytique [5] dans des monocristaux orientés ayant subi les traitements thermiques avant découpage. Pour les températures de trempe considérées, la distance entre « partielles » des dislocations de surstructure ne présente pas d'évolution en fonction de la température de trempe [6]. Le mécanisme proposé pour expliquer le durcissement en fonction de ce paramètre [7] ne s'applique donc pas à ce domaine de températures de trempe. Par contre, nous avons mis en évidence des dislocations disposées en carrés dans les plans {001} parallèlement

aux directions ⟨001⟩ (*fig.* 3). Ces carrés pourraient être interprétés comme des boucles de lacunes. Des figures semblables ont été observées sur des alliages de même type : Ni-Al ([8]), laiton β ([9]). Mais la morphologie de ces figures ne semble pas évoluer en fonction des traitements thermiques.

Parallèlement, nous avons cherché à voir par des diagrammes de rayons X en diffusion centrale sur échantillons massifs si les lacunes étaient regroupées en amas; aucun résultat significatif n'a été obtenu. Il semble donc que la densité des lacunes soit homogène dans l'alliage trempé, bien que, selon toute vraisemblance, les sites « fer » et les sites « aluminium » ne soient pas occupés avec la même probabilité.

Dans l'état actuel de nos expériences, il apparaît ainsi que la dureté des alliages trempés Fe-Al de type $L2_0$ dépend directement de la densité homogène des lacunes retenues par trempe sans faire intervenir d'autres facteurs de la structure.

(*) Séance du 22 septembre 1969.

([1]) C. S. Smith, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 152, 1943, p. 144.
([2]) P. Moine, J. P. Cottu, P. Grosbras, J. Caisso et R. Jacquesson, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 877.
([3]) N. S. Stoloff et R. G. Davies, *Progress in Material Science*, 13, n° 1, 1966.
([4]) J. Rieu, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 452.
([5]) J. Lévy et C. Goux, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 697.
([6]) P. Moine et J. Caisso, *J. Phys.*, 28, 1967, p. 887.
([7]) N. S. Stoloff et R. G. Davies, *Acta Met.*, 12, 1967, p. 473.
([8]) A. Ball et R. E. Smallman, *Acta Met.*, 16, 1968, p. 233.
([9]) S. G. Cupschalk et N. Brown, *Acta Met.*, 15, 1967, p. 847.
([10]) Les essais ont été faits par le service de M. Manenc à l'I.R.S.I.D.

(*Département de Métallurgie,*
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la diffusion chimique par les méthodes de Matano et de Hall dans les couples cuivre-nickel entre 800 et 1060°C; variation de l'énergie d'activation en fonction de la concentration.* Note (*) de MM. **Gérard Brunel**, **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'interdiffusion d'éléments de mobilité assez différente peut être étudiée par les méthodes de Boltzmann-Matano et de Hall; des courbes $C = f(x)$ on déduit les coefficients de diffusion chimique $\tilde{D}$. Par ailleurs, à partir des seules équations de Darken ([1]), ou en conjuguant l'une d'entre elles avec celle de Heumann ([2]), on peut calculer les coefficients intrinsèques de diffusion. Ces différentes déterminations ont été effectuées pour le système cuivre-nickel entre 806 et 1066°C. Les résultats obtenus ont été comparés à ceux déduits d'expériences réalisées soit avec des couples de diffusion classiques, soit avec des radiotraceurs (^{63}Ni et ^{64}Cu) diffusant respectivement dans du cuivre, du nickel ou dans des alliages cuivre-nickel de titres divers.

Les couples de diffusion comportant des repères inertes (feuilles de molybdène et particules d'Al_2O_3) ont été traités sous vide. Les zones de diffusion résultantes ont été ensuite explorées à la microsonde de Castaing. Les valeurs des coefficients $\tilde{D}$, déterminées par la méthode de Matano, ont été portées respectivement en fonction de $1/T$ (*fig.* 1) et de la concentration en cuivre (*fig.* 2); de plus, les valeurs de $\tilde{D}$ calculées à partir de la méthode de Hall — pour les faibles et les fortes concentrations en cuivre — sont indiquées dans la figure 2. Le calcul des coefficients intrinsèques D_{Cu} et D_{Ni} (valeurs correspondant à la concentration du plan Kirkendall, soit sensiblement 80 % Cu pour l'ensemble des échantillons) a permis de tracer la figure 3. Enfin, à partir des pentes des droites des figures 1 et 3, tracées par la méthode des moindres carrés, on a déduit les énergies d'activation Q_{obs}, en fonction de la concentration en cuivre (*fig.* 4).

Dans les figures 1 et 3, certains résultats relatifs à des températures inférieures à 806°C ont également été reportés. Les points correspondants ont des ordonnées sensiblement plus grandes que celles prévisibles à partir de l'extrapolation des résultats déduits des essais effectués à température plus élevée. Ce fait est lié à l'intervention d'un phénomène parasite qui sera considéré ultérieurement. En conséquence, les résultats expérimentaux obtenus aux basses températures (< 806°C), bien que reportés, n'ont pas été utilisés pour le tracé de la figure 4.

Les résultats antérieurs [([3]), ([4])], assez fragmentaires, ont été également reportés sur les figures 1 à 4; ils dérivent du dépouillement de courbes $C = f(x)$ et ne sont relatifs qu'à des températures au moins égales à 947°C.

En général, l'accord entre ces différentes valeurs et les nôtres est satisfaisant; en outre, notre étude complète les données antérieures dans l'intervalle 806-947°C. De plus, quelques observations intéressantes peuvent être soulignées :

— Pour des concentrations en cuivre comprises entre 0 et 20 % at., les valeurs de D̃ obtenues par la méthode de Matano ou celle de Hall sont très voisines; il n'en est plus de même quand la teneur en cuivre est comprise

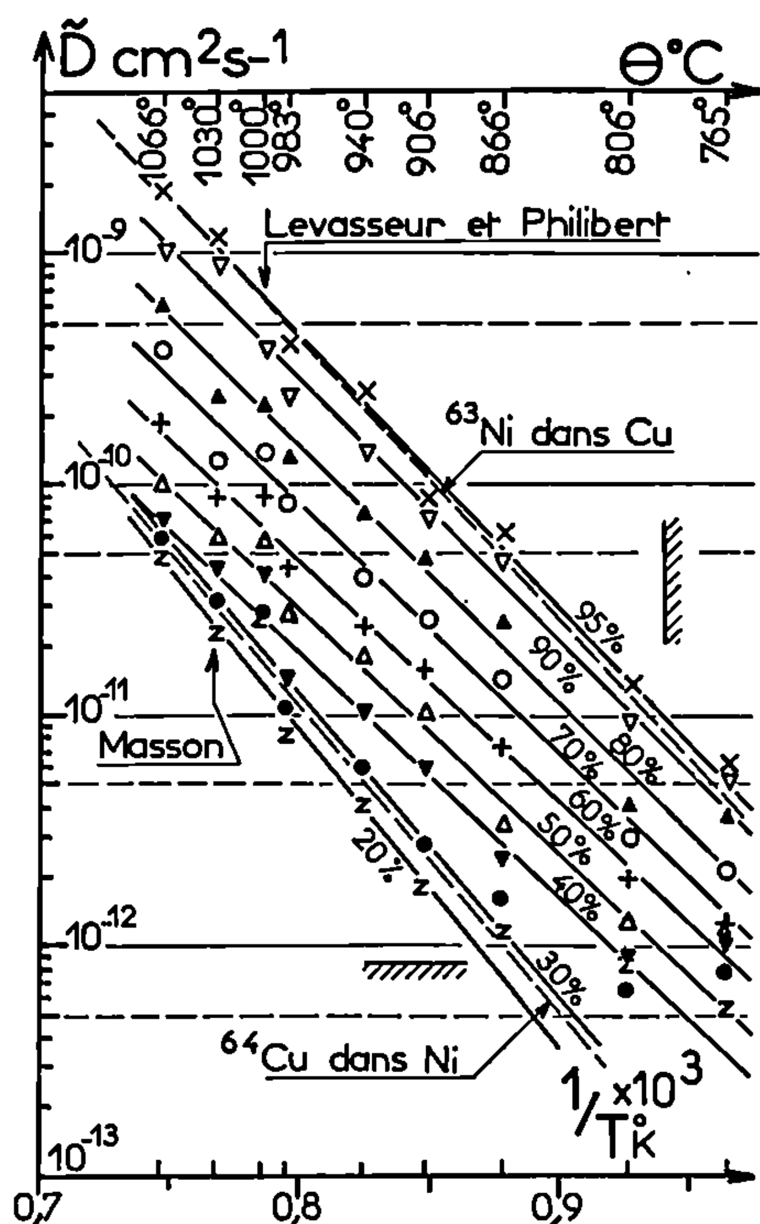


Fig. 1.

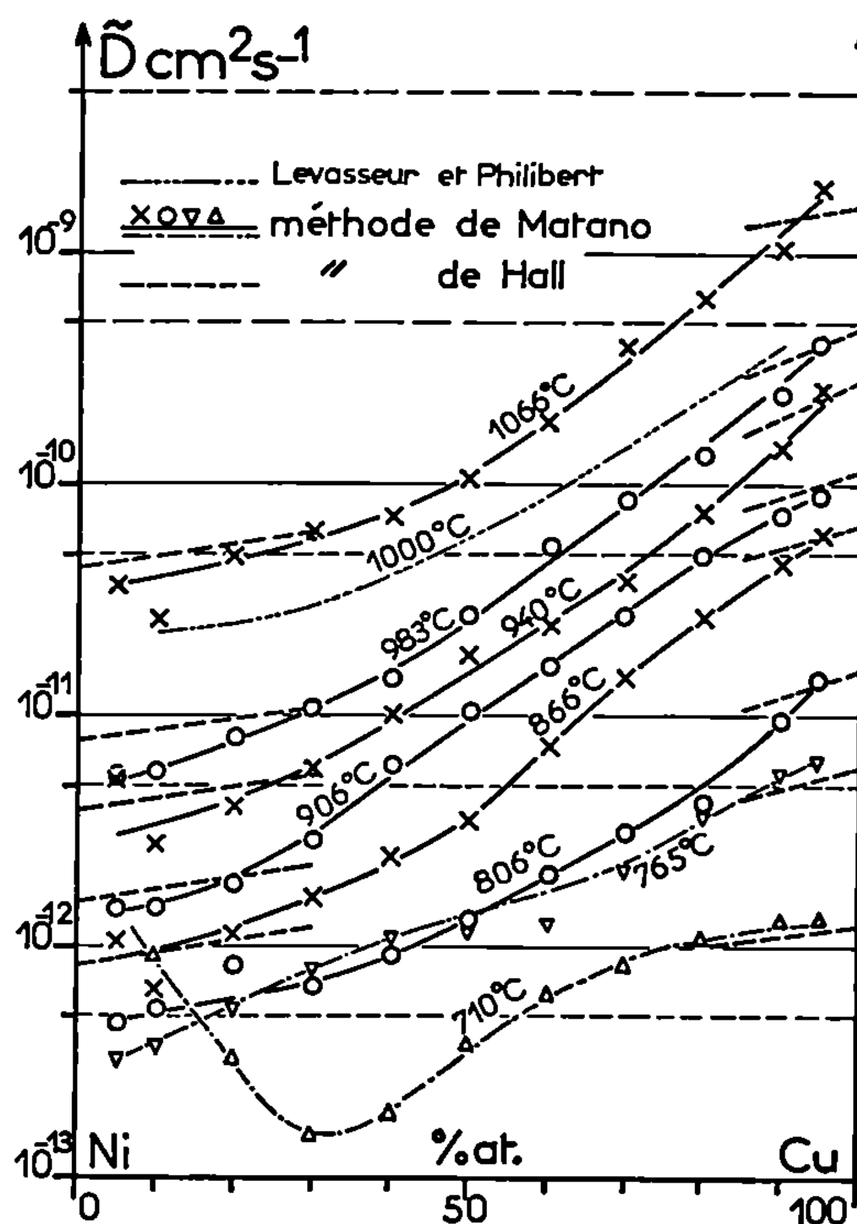


Fig. 2.

entre 80 et 100 % at. (*fig.* 2). Ce fait a d'ailleurs déjà été observé par Hall, précisément dans le cas des couples cuivre-nickel.

— L'application de la méthode de Hall permet d'évaluer par extrapolation les relations caractérisant l'hétérodiffusion à dilution infinie du cuivre dans le nickel ou *vice versa*, soit :

$$D_{\mathrm{cm^2.s^{-1}}} = 0,4 \exp\left(-\frac{61\,600}{kT}\right),$$

hétérodiffusion du cuivre dans le nickel;

$$D_{\mathrm{cm^2.s^{-1}}} = 1,4 \exp\left(-\frac{54\,500}{kT}\right),$$

hétérodiffusion du nickel dans le cuivre.

Les valeurs des facteurs de fréquence et des énergies d'activation figurant dans les relations ci-dessus sont en très bon accord avec celles trouvées par radiotraceurs [(5), (6), (7)].

Le rapport des coefficients intrinsèques D_{Cu}/D_{Ni}, généralement utilisé pour caractériser les mobilités respectives des atomes en présence, prend des valeurs légèrement différentes selon le mode de calcul retenu pour évaluer ces coefficients : les valeurs les plus grandes sont obtenues quand les coefficients intrinsèques sont calculés à partir des seules équations de Darken. De plus, la valeur du rapport D_{Cu}/D_{Ni} ne décroît que légèrement quand la température diminue : résultat en accord avec ceux de Monma ([5]) pour la même concentration de 80 % at. Cu.

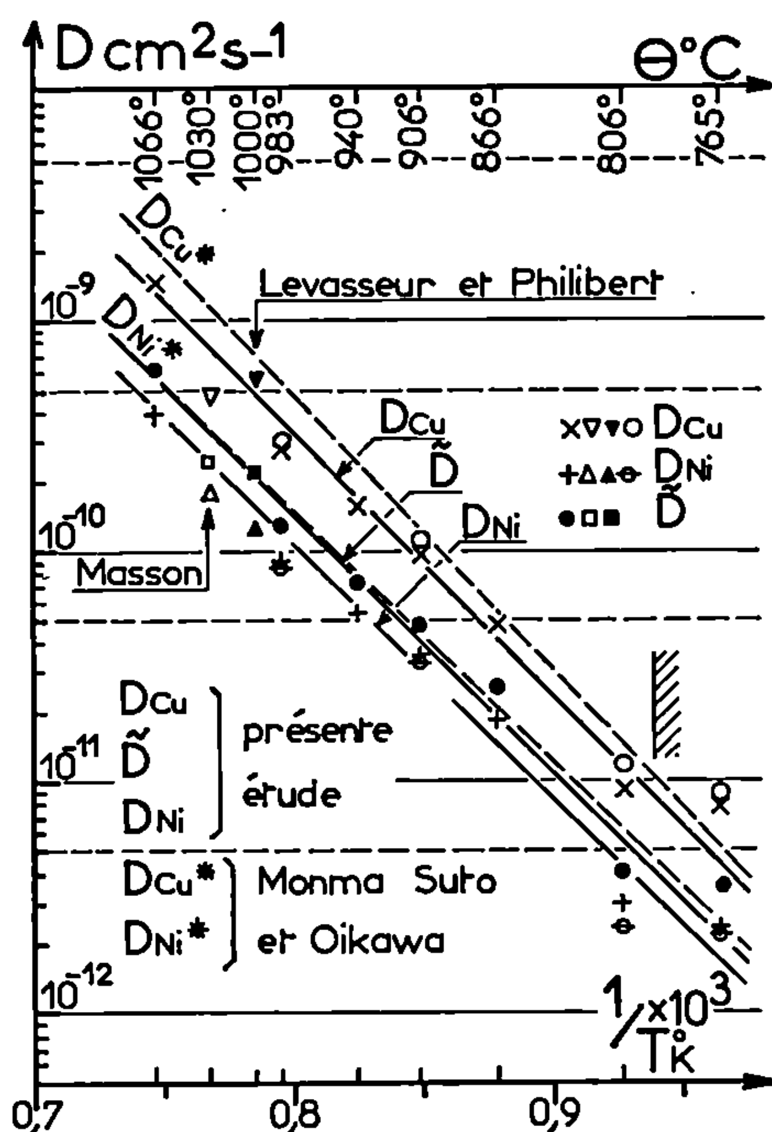


Fig. 3.

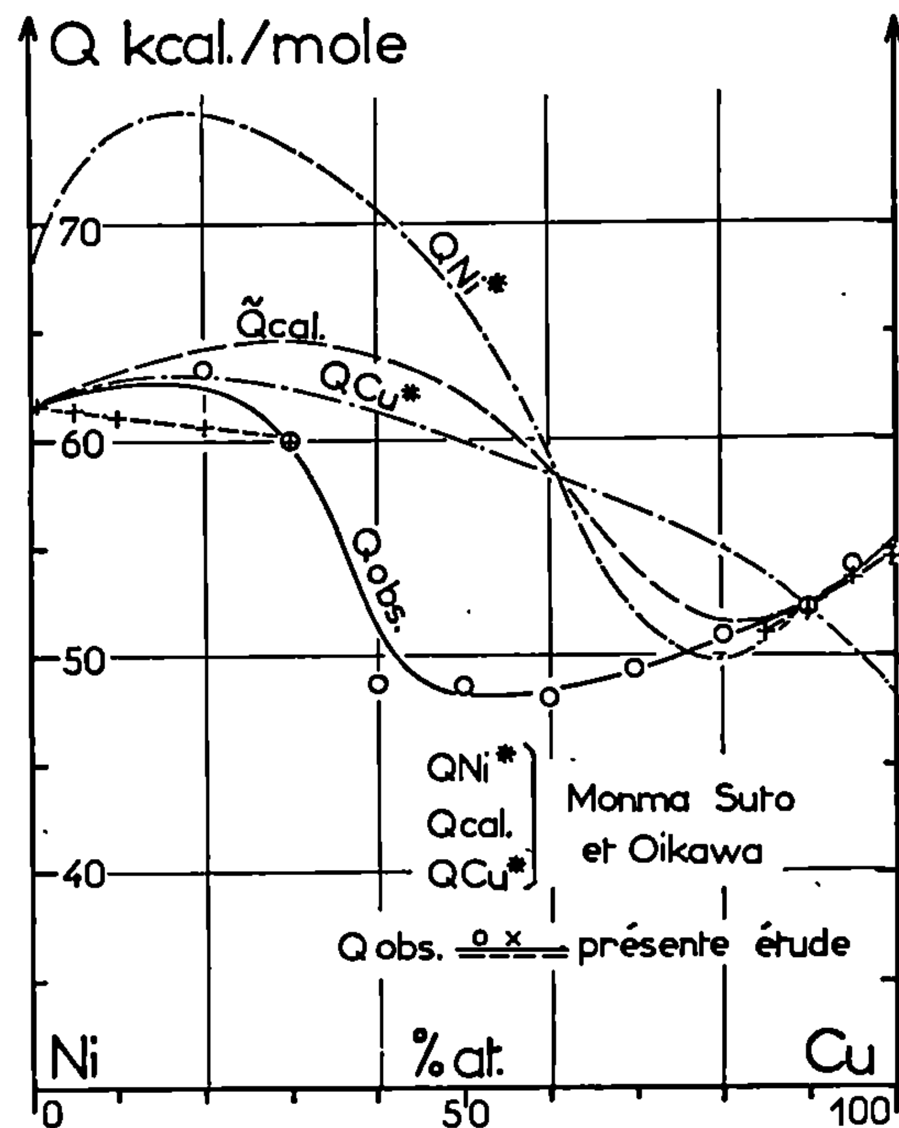


Fig. 4.

— Enfin, nous avons comparé la variation de l'énergie d'activation Q_{obs} en fonction de la concentration, avec celle Q_{cal} déduite d'études par radiotraceurs. Ces dernières valeurs ont été calculées par Monma ([5]) à partir des variations de Q_{Ni^*} et Q_{Cu^*} en fonction de la concentration en cuivre : les courbes correspondantes ont été reportées sur la figure 4. La comparaison avec la courbe déduite des valeurs expérimentales de Q_{obs} montre que l'accord est satisfaisant pour les faibles et les fortes concentrations en cuivre. Par contre, dans l'intervalle 20-80 % at. Cu, on constate entre les deux courbes un écart important qui semble lié à un phénomène parasite intervenant de façon transitoire durant la première partie du traitement de diffusion. En effet, lors de recuits de diffusion aux températures inférieures à 800°C on observe que le coefficient $\tilde{D}$ présente des valeurs anormalement élevées pour les faibles concentrations en cuivre. D'autre part, dans les régions correspondantes des zones de diffusion, on observe après

refroidissement la présence de très petits cristaux, ce qui entraîne une contribution notable de la diffusion intergranulaire, qui se superpose au processus de diffusion en volume. Ces cristaux résulteraient de contraintes engendrées au cours du recuit de diffusion du fait de l'effet Kirkendall. A ce sujet, on peut rappeler que Leclaire [8] a observé antérieurement une augmentation de volume affectant le côté nickel des couples de diffusion cuivre-nickel et que Barnes [9] a mis en évidence, par rayons X, le fait que la région riche en nickel de la zone de diffusion de couples similaires était polygonisée. Ces phénomènes perturbateurs sont observés aux plus basses températures de recuit ($\theta^{o} < 680^{o}C$) quelle que soit la durée du recuit. Aux températures plus élevées par contre, une zone à petits grains voisine de l'interface n'interviendrait qu'au début du recuit et disparaîtrait ensuite par grossissement du grain favorisé dans ces conditions de température. On peut ainsi justifier la baisse marquée de l'énergie d'activation de Q_{obs} lorsque la teneur en cuivre est de l'ordre de 20 à 80 % at., valeurs qui correspondent sensiblement aux limites de concentration dans les couples de diffusion où peut apparaître la zone à petits grains. L'intervention, même temporaire, d'un mécanisme de diffusion intergranulaire d'énergie d'activation plus faible ($\simeq$ 29,5 kcal/mole) [10] a pour effet de diminuer l'énergie d'activation Q apparente observée.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) L. S. Darken, *Trans A. I. M. E.*, 175, 1948, p. 184.
(2) Th. Heumann cité par Y. Adda et J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, Edition des Presses Universitaires de France, Paris, 1, 1966, p. 46.
(3) J. Levasseur et J. Philibert, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 227.
(4) B. Masson, *Thèse*, Paris, 1966.
(5) K. Monma, H. Suto et H. Oikawa, *J. Jap. Inst. Metals*, 28, 1964, p. 192.
(6) A. Ikushima, *J. Phys. Soc. Japan*, 1959, p. 1636.
(7) C. A. Mackliet, *Phys. Rev.*, 109, 1958, p. 1964.
(8) *Diffusion dans les métaux* (Colloque de Eindhoven, 1956, Fast, Philips).
(9) R. S. Barnes, *Proc. of the Phys. Soc.*, 65, 1952, p. 512.
(10) G. Brunel et G. Cizeron, 1969 (à paraître).

(Centre de Recherches métallurgiques de l'École des Mines de Paris, Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 78, 60, *boulevard Saint-Michel, 75-Paris,* 6e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Ségrégations de phosphore aux joints de grains austénite-ferrite de certains alliages* Fe-P. Note (*) de M. **Michel Arzalier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des observations ont été effectuées sur les ségrégations intergranulaires de phosphore dans des alliages Fe-P maintenus à l'état austéno-ferritique. Dans les joints « austéno-ferritiques » séparant un cristal d'austénite et un cristal de ferrite, la ségrégation de phosphore est très supérieure à celle qui existe dans les joints « austénitiques » ou « ferritiques ».

L'étude des conditions de transformation de la ferrite δ au cours d'un refroidissement nous a conduit à nous occuper des alliages de fer dont les diagrammes d'équilibre présentent une « double boucle » [(1), (2), (3)]. Les alliages Fe-P, que nous avons étudiés récemment, nous ont permis de préciser certains phénomènes de ségrégations intergranulaires.

Comme dans les travaux antérieurs de notre laboratoire [(1) à (4)], les alliages ont été préparés à partir d'un fer électrolytique industriel, que l'on a fondu à l'air, par induction, dans un creuset en alumine pure; nous avons observé que les pertes en phosphore étaient limitées lorsque cet élément était ajouté au fer en fusion sous forme de pastilles obtenues par compression d'un mélange de phosphore rouge et de fer en poudre (il s'agissait, dans ce cas, de fer ex-carbonyle). Les teneurs des principales impuretés, carbone, azote et oxygène, étant pratiquement constantes, il est possible de repérer les alliages par rapport à un diagramme pseudobinaire Fe—P (*fig.* 1). (Notons que la présence d'oxygène a entraîné la formation de nombreuses inclusions à base de fer, de phosphore et d'oxygène.)

Nous nous sommes intéressé à des structures austéno-ferritiques dont la ferrite n'est pas susceptible de se transformer en austénite lors du refroidissement (*fig.* 1) : pour cela, il convient que le maintien en température, avant trempe, des échantillons puisse être repéré par un point figuratif situé dans la zone hachurée de la figure 1. Ainsi, aucun « liséré » (4) ne vient compliquer l'interprétation de la structure après trempe.

Par trempe à l'eau, la ferrite d'équilibre n'évolue donc pas tandis que l'austénite se transforme en ferrite. La structure est alors formée de deux ferrites de compositions différentes. Des analyses, faites à la microsonde de Castaing, montrent que la ligne BCD repérable sur la figure 2 sépare deux telles ferrites et correspond donc à un ancien interface austéno-ferritique; la phase dans laquelle est repéré le joint FB est la ferrite α d'équilibre car c'est la plus riche en phosphore; elle est séparée par la ligne BCD d'une phase moins riche, qui provient de la transformation de l'austénite.

Les portions de joints telles que BA ou CA n'existaient pas dans l'alliage maintenu en température. Du fait qu'elles sont en prolongement direct de FB ou GC respectivement, il est manifeste qu'elles ont été formées par migration très rapide des joints « austéno-ferritiques » analogues à BC : c'est ainsi que BC, par exemple, se sera déplacé vers la droite de la figure

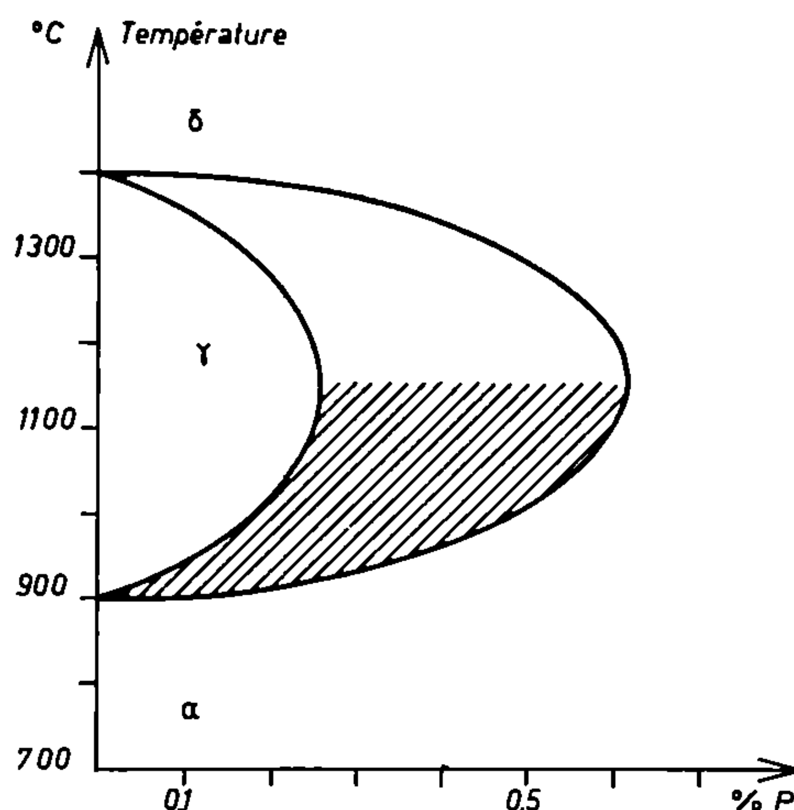


Fig. 1. — Diagramme Fe-P pseudo-binaire. Sur ce diagramme les conditions de maintien, avant trempe, des échantillons correspondent à des points figuratifs situés dans la zone hachurée.

au cours du refroidissement. Ainsi, de part et d'autre de l'ancien joint BC se retrouvent deux portions d'un *même* cristal de ferrite, contenant des quantités différentes de phosphore.

La trace d'un ancien joint austéno-ferritique ne correspond donc pas à un changement cristallographique. Or elle est bien visible après attaque chimique : il existe donc une hétérogénéité chimique en cet emplacement.

Cette hétérogénéité de phosphore a pu y être mise en évidence de façon directe. En effet, une forte surconcentration de phosphore sur la trace de l'ancien joint a pu être montrée par des analyses faites à la microsonde de Castaing sur cette trace et à son voisinage (*fig.* 3).

Cependant, ces observations ne nous permettent pas de conclure immédiatement car, ou bien il existait une ségrégation à l'équilibre, ou bien la surconcentration de phosphore s'est formée au cours du refroidissement.

Explication de la Planche.

Fig. 2. — Échantillon à 0,30 % de phosphore trempé à l'eau à partir de 1100°C.

(*a*) Microphotographie au grossissement 190.

(*b*) Agrandissement de la zone repérée par une flèche sur la figure 2 *a* (G × 760).

Fig. 4. — Échantillon analogue à celui de la figure 2 trempé à l'air à partir de 1100°C (G × 190).

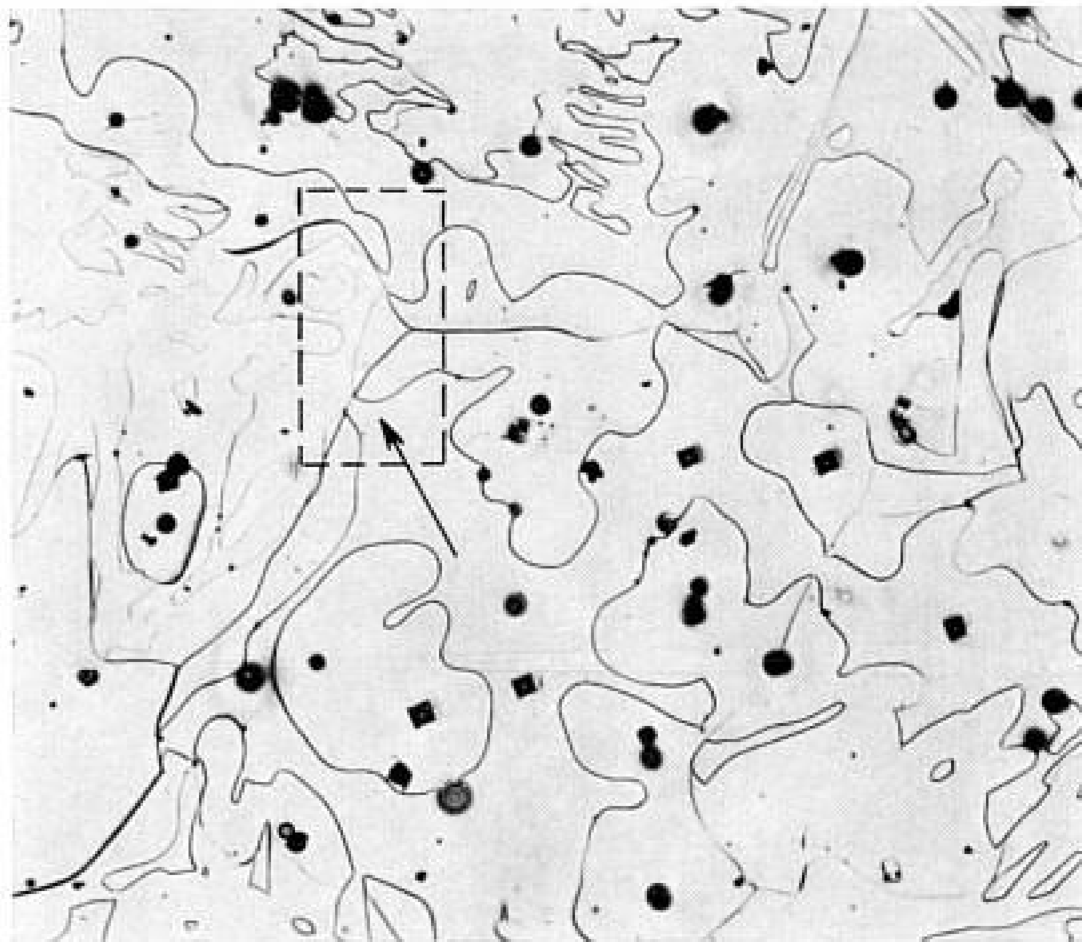


Fig. 2 *a*.

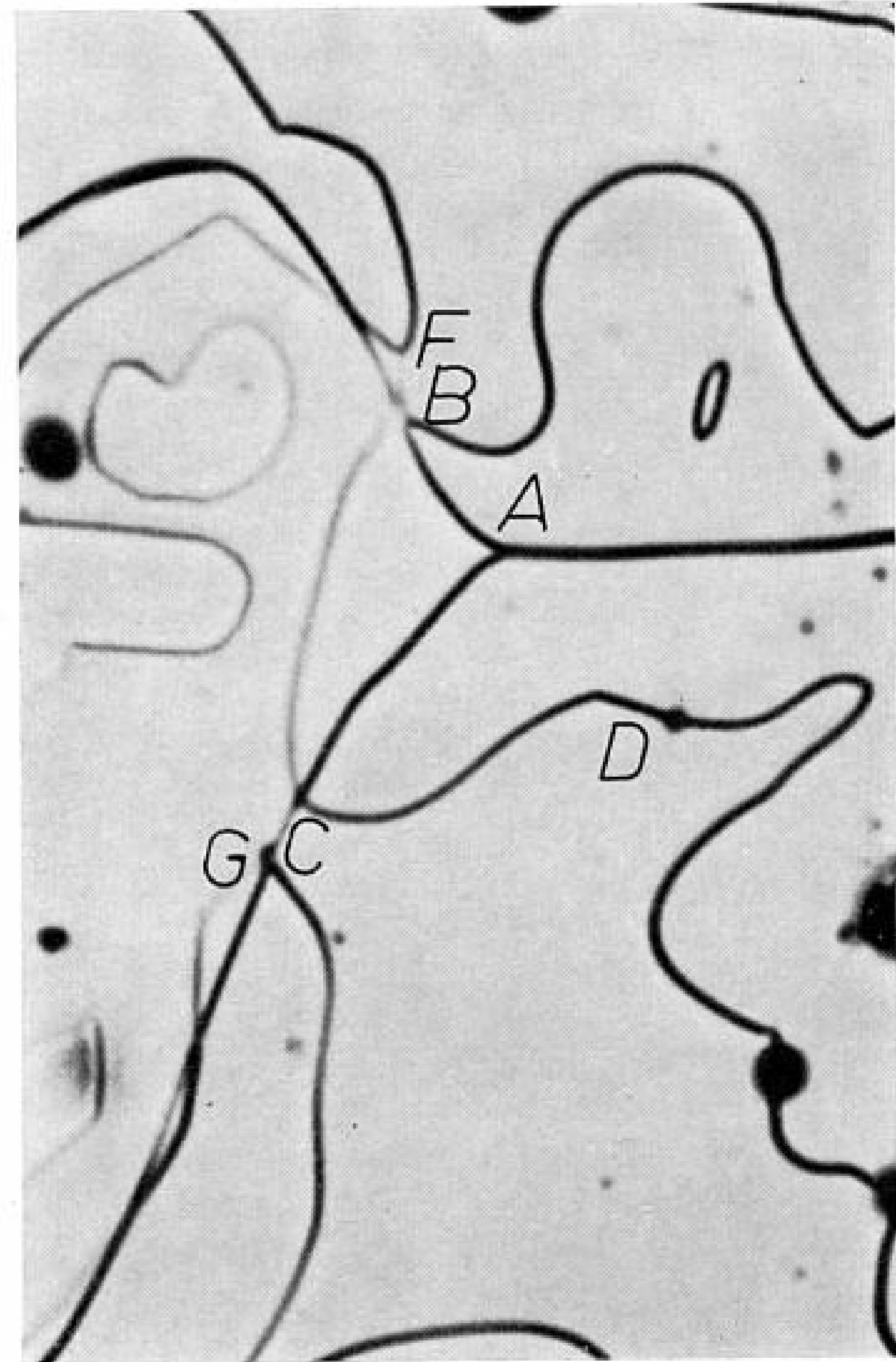


Fig. 2 *b*.

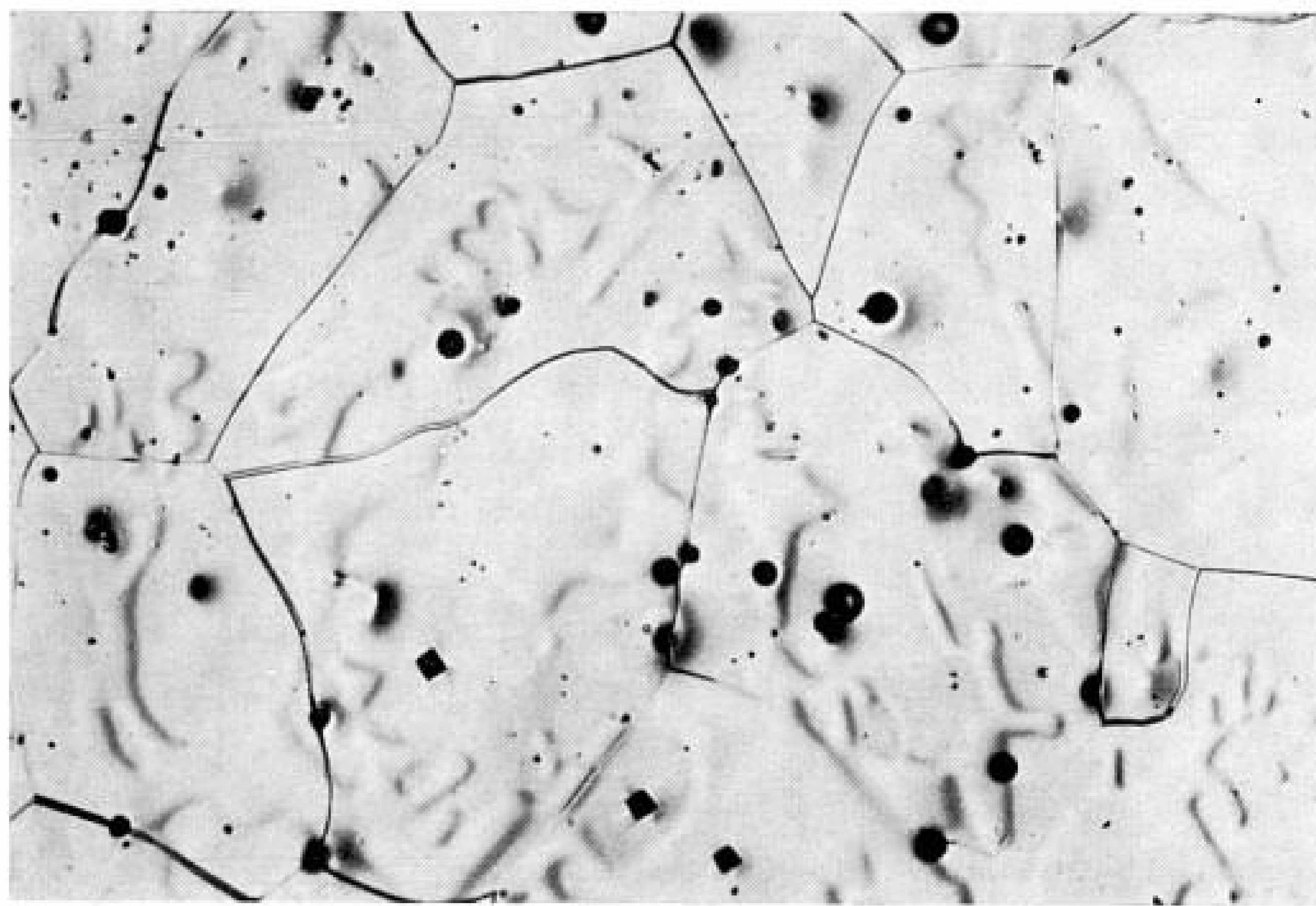


Fig. 4.

Dans ce dernier cas son importance devrait augmenter lorsque la vitesse de trempe diminue. Or, après des refroidissements à l'air, les traces des anciens interfaces ne peuvent pas être marquées par attaque chimique (*fig.* 4). Dans ce cas, la figure 4 montre à l'évidence que les ferrites se trouvant de part et d'autre des emplacements des anciens joints ont la

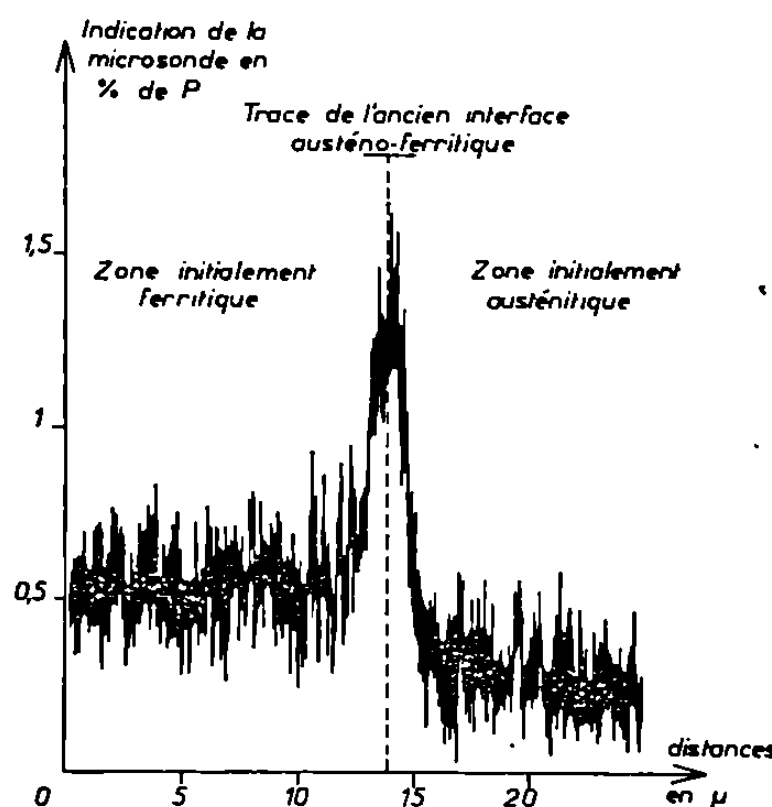


Fig. 3. — Mise en évidence de la ségrégation intergranulaire de phosphore par analyse à la microsonde électronique.

même orientation cristalline. De plus, il ne doit pas y avoir d'hétérogénéité chimique importante en ces emplacements puisqu'ils ne sont pas révélés par attaque chimique. Des analyses faites à la microsonde de Castaing, ne nous ont pas permis, en effet, d'y déceler des ségrégations de phosphore.

Ces observations, faites pour différentes vitesses de trempe, montrent qu'il existe à l'équilibre une importante ségrégation de phosphore à l'interface austéno-ferritique. Lors de la trempe, la structure devient entièrement ferritique et les ségrégations tendent à disparaître par diffusion; par trempe à l'eau cette diffusion n'est pas suffisante pour masquer la surconcentration initiale de phosphore; par contre, la diffusion qui se produit lors d'un refroidissement à l'air suffit à rendre la ségrégation initiale indécelable.

Notons que la disparition de la surconcentration en phosphore lors d'un refroidissement à l'air montre, dans le cas envisagé, que le phosphore diffuse rapidement.

Nous avons cherché à comparer les ségrégations susceptibles d'exister aux joints de grains d'une même phase à celle que nous avons mise en évidence aux joints austéno-ferritiques. Ces différents types de joints ont été étudiés sur une même structure austéno-ferritique trempée à l'eau. De fortes surconcentrations de phosphore ont été mises en évidence aux

anciens interfaces austéno-ferritiques, alors que nos moyens d'investigation ne nous ont pas permis de déceler une ségrégation notable aux joints « ferritiques » : ces derniers, qui n'ont pas évolué au cours de la trempe, sont bien visibles après une légère attaque car ils séparent des grains d'orientations différentes. De même, les emplacements des joints « austénitiques » de la structure austéno-ferritique en équilibre à haute température n'ont pu être décelés après trempe à l'eau : s'il existe une ségrégation en ces joints, elle est donc beaucoup plus faible que celle existant sur les interfaces austénoferritiques.

On pourra noter que par des techniques de traceurs radioactifs, certains auteurs ont décelé une ségrégation de phosphore aux joints ferritiques dans des alliages Fe-P (5). Toutefois les conditions expérimentales adoptées, teneur en phosphore de l'alliage et température de maintien, étaient fort différentes de celles que nous avons utilisées et il est probable que ces conditions ont une influence sensible sur les ségrégations intergranulaires de phosphore. Nous pensons pouvoir préciser ce point ultérieurement.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) M. Lacoude et C. Goux, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 1117.
(2) M. Lacoude et C. Goux, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 63, 1966, p. 805.
(3) B. Champin et C. Goux, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 289.
(4) B. Champin et C. Goux, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 395.
(5) M. C. Inman et H. R. Tipler, *Acta Met.*, 6, 1958, p. 73.

*(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Étienne, 158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)*

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Synthèse et caractérisation de membranes anioniques à forte spécificité* Na^+/K^+. Note (*) de MM. **Raphaël Varoqui, Christian Pusineri, Adrien Schmitt** et **Henri Benoit**, présentée par M. Georges Champetier.

On a réalisé la préparation de membranes ioniques homogènes par polymérisation radicalaire en phase concentrée de l'anhydride maléique et de l'hexadécyloxy-éthylène. On décrit quelques résultats préliminaires qui mettent en évidence la spécificité remarquable de ces membranes pour le couple K^+/Na^+.

Ce travail se situe dans le cadre des études que nous avons entreprises sur les propriétés des polymères ioniques à structure hydrophyle-hydrophobe de type polysavon.

Rappelons que les polysavons sont des polymères dans lesquels l'élément monomère de par sa structure chimique s'apparente étroitement aux savons anioniques ou cationiques. Les études récentes effectuées sur les copolymères obtenus par polymérisation de l'anhydride maléique et des éthers vinyliques de type $CH_2 = CHOR$ (R étant une longue chaîne aliphatique) ont montré que les polyélectrolytes correspondants possèdent, en milieu aqueux, des propriétés originales dues à leur caractère amphipatique [(1) à (3)].

Notre but est de montrer qu'à partir de ces polymères il est possible de préparer des membranes échangeuses d'ions, sélectives et sur lesquelles on retrouve à un degré très élevé un comportement spécifique pour les ions alcalins potassium et sodium.

a. Préparation des membranes. — Afin d'obtenir les membranes sous forme de feuilles minces (10^{-2} à 5.10^{-2} cm), la polymérisation des monomères anhydride maléique et hexadécyloxy-éthylène a été effectuée sous pression dans un moule recouvert de téflon. On est parti d'une solution équimoléculaire concentrée à 65 % en poids dans la méthyl-éthyl-cétone. Après avoir ajouté de faibles quantités de peroxyde de benzoyle et des quantités déterminées de 1.4-divinyloxybutane correspondant à un degré de réticulation nominal donné, le mélange est polymérisé dans le moule à 50°C pendant 70 h.

Après polymérisation les membranes sont « conditionnées » au moyen de solutions acides et basiques selon des processus qui ont été décrits.

b. Propriétés générales. — Dans le tableau nous avons résumé un certain nombre de caractéristiques de trois membranes sous la forme

r %.	Capacité (méquiv/g).	K_{sp} ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$). KCl 1 N.	NaCl 1 N.	*g* (%). KCl 1 N.	NaCl 1 N.
2	5,0	50,2	–	53	27
5	4,9	40,8	2,75	47	26
10	–	34,2	4,76	43	28

saline potassium et sodium réticulées à des degrés divers (r % est le nombre de comonomères difonctionnels pour 100 monomères AM-CVE).

Les capacités ioniques exprimées en milliéquivalents de « charges fixes » par gramme de membrane sèche sous forme acide ont été déterminées par titration (2e colonne); les valeurs des conductivités spécifiques des membranes sous forme K^+ et Na^+ équilibrées respectivement dans

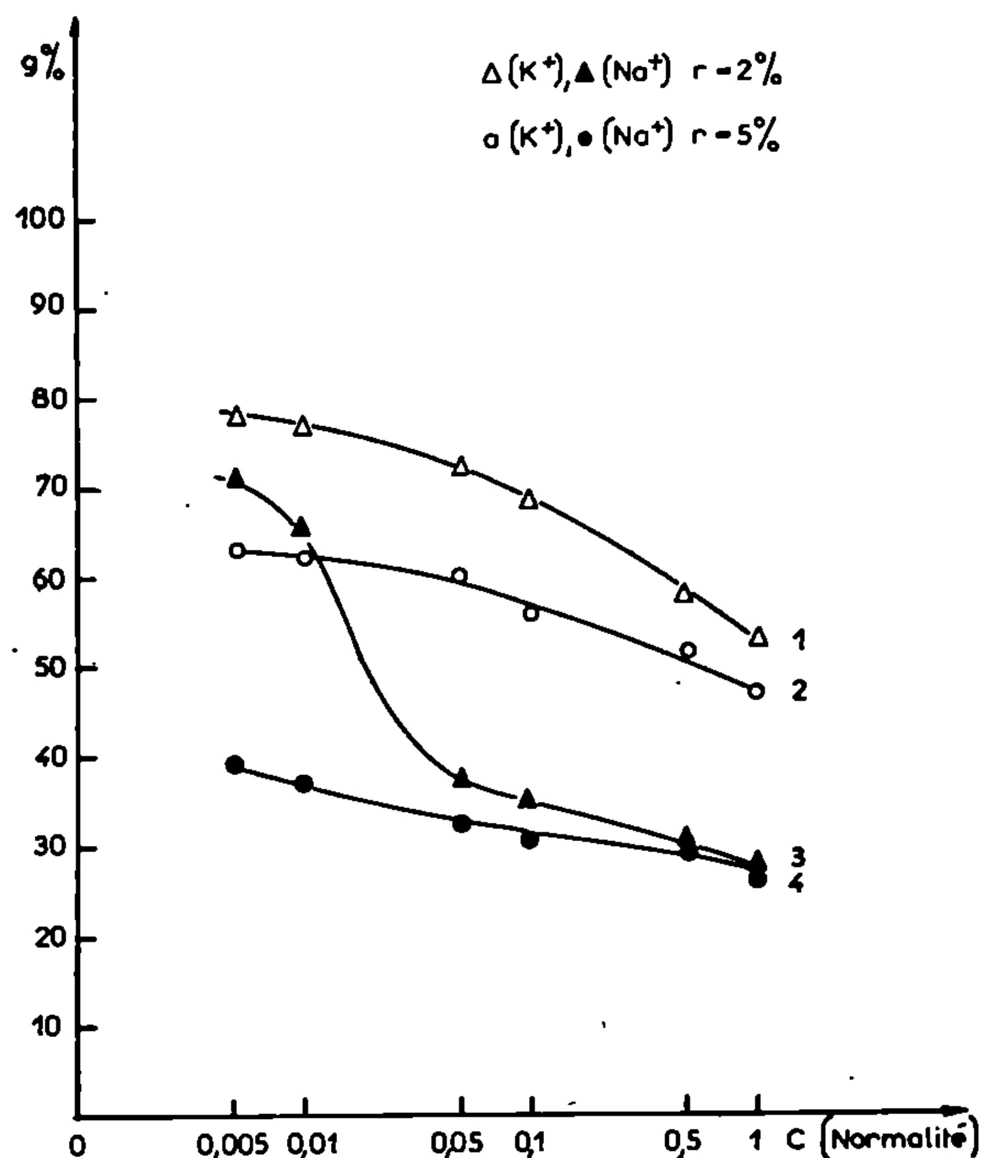


Fig. 1.

des solutions KCl et NaCl 1N, sont inscrites dans les 3e et 4e colonnes.

Ces membranes qui peuvent être classées dans la catégorie des « membranes homogènes » ont une capacité ionique élevée et sont très conductrices.

Remarquons cependant que contrairement à d'autres membranes homogènes ([4]) leur gonflement en présence de solutions salines concentrées n'est pas très élevé (dans les colonnes 5 et 6, g est la masse d'eau pour 100 g de membrane à l'état gonflé) et il est important de relever ici l'intérêt, très général, de l'utilisation de ces polymères à structure hydrophyle-hydrophobe, pour la réalisation de systèmes membranaires qui, bien que présentant un taux de charges élevé, gardent cependant de bonnes propriétés mécaniques à l'état gonflé.

c. Propriétés spécifiques. — Signalons que le gonflement des membranes peu réticulées peut varier de façon importante avec la concen-

tration des solutions d'équilibre (*fig.* 1). Il est particulièrement intéressant de relever qu'en présence de chlorure de sodium, ce gonflement varie du simple au double dans un domaine de concentration relativement restreint (courbe 3), on retrouve là une propriété générale caractéristique des polyélectrolytes amphipatiques qui précipitent de leur solution aqueuse lorsqu'on augmente la force ionique.

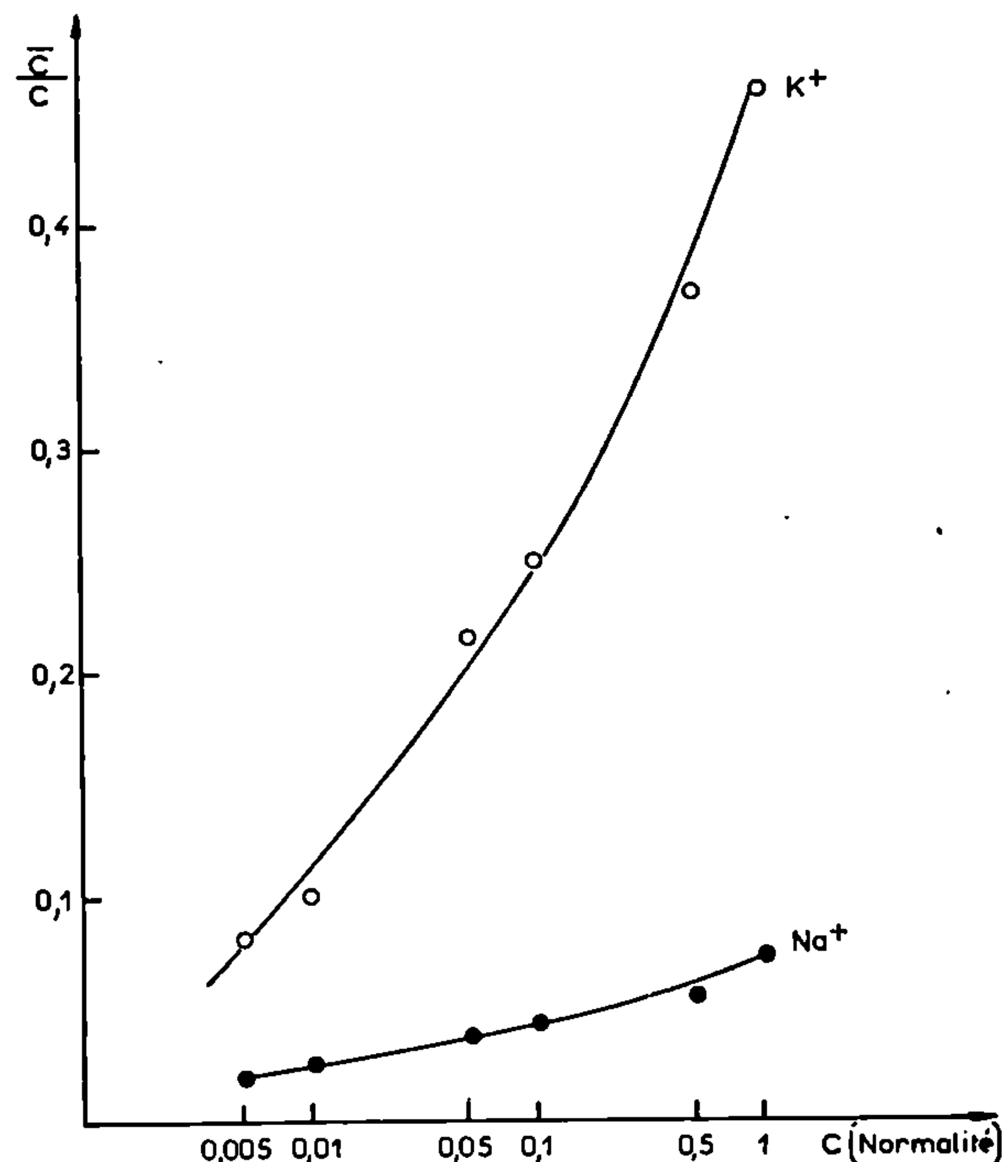


Fig. 2.

Remarquons aussi que ces membranes gonflent beaucoup plus sous la forme sel de potassium que sous la forme sel de sodium.

Pour préciser davantage le caractère sélectif des « réponses » de la membrane vis-à-vis des ions alcalins K^+ et Na^+ nous avons déterminé les coefficients de distribution des sels NaCl et KCl en fonction de la normalité des solutions salines extérieures.

Sur la figure 2 on a tracé, pour les membranes 5 % réticulées, deux isothermes caractérisant la distribution des sels en milieu homoionique. En abscisse est portée en échelle logarithmique la normalité des solutions salines avec lesquelles la membrane a été équilibrée, et en ordonnée on a porté le rapport $\overline{C}/C$ des concentrations des sels dans la membrane et dans la solution extérieure (pour déterminer $\overline{C}$ on a utilisé l'isotope ^{36}Cl).

Tout d'abord on peut noter que l'exclusion des sels diffusibles dans la membrane est très importante aux faibles concentrations et, contrai-

rement à ce qui a été souvent observé sur les membranes commerciales [(4), (5)], les courbes de distribution ne passent pas par un minimum, le coefficient de distribution tendant vers zéro aux faibles concentrations.

Ensuite, si le comportement de la membrane vis-à-vis du sel de potassium est relativement classique (l'exclusion suit approximativement une loi de type Donnan), il n'en est pas de même vis-à-vis de l'ion sodium. En effet, l'exclusion du chlorure de sodium varie peu avec la concentration et reste très élevée aux fortes concentrations salines, conditions dans lesquelles la membrane manifeste une « préférence très marquée pour l'ion K^+ ».

On voit que ce type de membrane présente un comportement très différent suivant qu'il est mis en présence de l'ion K^+ ou de l'ion Na^+.

Ainsi en solution saline molaire la conductivité de la membrane ($r = 5\ \%$) équilibrée en solution KCl est sensiblement 15 fois supérieure à la conductivité de la même membrane équilibrée en solution NaCl; dans les mêmes conditions, le coefficient de partage diffère d'un facteur 7. Il semble donc que ces membranes jouissent de propriétés remarquables que nous nous proposons de confirmer par des mesures en milieu biionique.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) R. Varoqui et U. P. Strauss, *J. Phys. Chem.*, 72, 1968, p. 2507.
(2) E. Pefferkorn, *Thèse*, Université de Strasbourg.
(3) A. Schmitt, R. Varoqui et A. Skoulios, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1469.
(4) G. A. Hills, J. A. Kitchener et P. J. Ovenden, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 719.
(5) D. H. Friedmann, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, p. 1048.

(C. N. R. S., Centre de Recherches sur les Macromolécules, 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Détermination de la structure de* $FeSi_2\beta$. Note (*) de MM. **Roland Wandji, Yves Dusausoy, Jean Protas** et **Bernard Roques**, présentée par M. Jean Wyart.

Le composé $FeSi_2\beta$ cristallise dans le système orthorhombique, groupe de recouvrement C*mca*; $a = 9{,}863$, $b = 7{,}791$, $c = 7{,}833$ Å. La structure a été déterminée à partir des sections de la fonction de Patterson. Le motif est constitué par deux atomes de fer situés en positions spéciales et deux atomes de silicium en position générale. L'affinement de la structure par méthode de moindres carrés sur 434 réflexions conduit au facteur résiduel R = 0,109. La structure peut se schématiser approximativement comme un empilement de cubes d'atomes de silicium de paramètre $a' = a/4$ dont la moitié des centres est occupée par des atomes de fer réalisant un assemblage cubique à faces centrées de paramètre $2a'$. Le composé $FeSi_2\beta$ possède une structure à lacunes ordonnées.

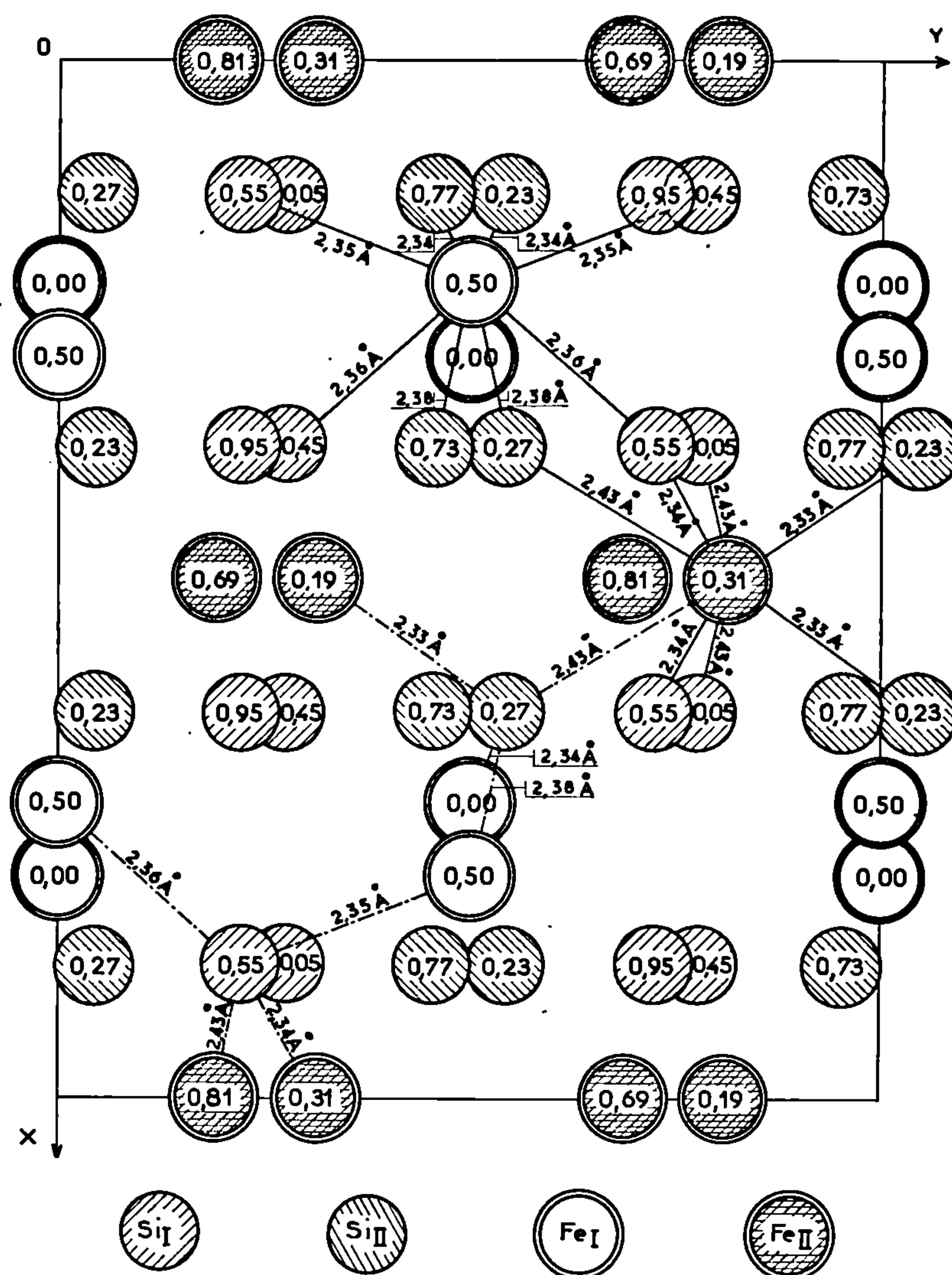
La variété du disiliciure de fer, $FeSi_2\beta$, stable à basse température, a été obtenue sous forme de monocristaux par réaction chimique de transport avec l'iode ([1]). Elle cristallise dans le système orthorhombique avec les caractéristiques cristallographiques suivantes :

$$a = 9{,}863 \text{ Å},$$
$$b = 7{,}791 \text{ Å},$$
$$c = 7{,}833 \text{ Å},$$
$$V = 602 \text{ Å}^3,$$
$$Z = 16,$$
$$d_{\text{mes}} = 4{,}93 \text{ g/cm}^3, \quad d_{\text{calc}} = 4{,}94 \text{ g/cm}^3,$$

Groupe de recouvrement : C*mca*.

Détermination de la structure. — L'enregistrement du réseau réciproque a été réalisé avec le rayonnement K_α du molybdène, sur une chambre de Weissenberg, munie d'un dispositif d'intégration. La mesure des intensités des taches de diffraction relevées sur 11 strates du réseau réciproque normales à l'axe *b* (434 réflexions) a été faite par la méthode des films multiples par comparaison avec une échelle d'intensités connues. Après correction des phénomènes de Lorentz, de polarisation et d'absorption, les différentes strates ont été normalisées entre elles d'une manière approchée, à l'aide des réflexions de la strate réciproque principale normale à la rangée directe [101], enregistrée sur une chambre de précession.

L'interprétation des pics relevés sur des sections de la fonction de Patterson ($0 \leq u \leq 1/2$, $0 \leq v \leq 1/4$, $0 \leq w \leq 1/2$) a montré que les atomes de fer sont placés sur deux sites cristallographiques différents : les uns se trouvent dans les miroirs *m* normaux à l'axe *a*, les autres sur les axes binaires parallèles à l'axe *a*. L'affinement des coordonnées des atomes de fer par une méthode de moindres carrés a conduit au facteur résiduel R = 0,48. Des sections de la densité électronique ont alors été calculées et ont permis de déterminer les coordonnées approchées de deux atomes de silicium indépendants, situés en position générale, confor-



Projection de la structure sur le plan xOy.

mément à la formule chimique proposée. L'affinement des positions atomiques et des facteurs d'agitation thermique isotropes et individuels de l'ensemble du motif conduit au facteur résiduel R = 0,109. Le tableau donne les valeurs des coordonnées fractionnaires avec leurs écarts types et le facteur d'agitation thermique.

TABLEAU.

	x.	σ_x (10^4).	y.	σ_y (10^4).	z.	σ_z (10^4).	B (Å²).	σ_B (Å²).
Fe_I	0,2143	7	0	0	0	0	0,0556	0,0276
Fe_{II}	1/2	0	0,3086	4	0,1850	2	0,1144	0,0350
Si_I	0,1290	8	0,2766	23	0,0516	14	0,3020	0,0378
Si_{II}	0,3727	2	0,0446	3	0,2256	7	0,3708	0,0430

Description de la structure. — Chaque type d'atomes de fer se trouve dans un cube déformé dont les sommets sont occupés par 4 atomes de Si_I et 4 atomes de Si_{II} situés dans des plans approximativement perpendiculaires. Les distances Fe-Si sont comprises entre 2,34 et 2,38 Å pour Fe_I, entre 2,34 et 2,44 Å pour Fe_{II}. La déformation des cubes se manifeste par une variation importante de la longueur des arêtes puisque les distances Si—Si sont comprises entre 2,45 et 3,58 Å.

Chaque type d'atomes de silicium est entouré par deux Fe_I et deux Fe_{II} placés aux sommets d'un tétraèdre presque régulier. Une telle disposition des atomes de fer et de silicium fait apparaître dans la structure deux types de cavités constituées par des cubes de silicium déformés, ne contenant pas d'atome de fer, dans lesquels les distances Si—Si varient entre 2,45 et 3,58 Å. Ces cavités s'arrangent autour de chaque atome de silicium selon une disposition tétraédrique analogue à celle des atomes de fer.

La structure idéalisée de $FeSi_2\beta$ peut se décrire de la manière suivante : les atomes de silicium sont aux sommets d'un réseau cubique simple de paramètre $a' \approx a/4$, dont les directions sont $[100]$, $[011]$ et $[0\bar{1}1]$. Les atomes de fer se placent au centre de ces cubes en réalisant un assemblage cubique à faces centrées de paramètre $2\,a'$. Le composé $FeSi_2\beta$ possède donc une structure à lacunes ordonnées.

L'étude complète de la structure de $FeSi_2\beta$, l'interprétation des propriétés physicochimiques et la comparaison structurale avec les autres siliciures de fer sont actuellement en cours et feront l'objet d'une publication ultérieure (2).

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) R. Wandji, Y. Dusausoy, J. Protas et B. Roques, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1587.

(2) R. Wandji, Y. Dusausoy, J. Protas et B. Roques, *Acta Cryst.* (à paraître).

(Y. D. et J. P. : *Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Équipe de recherche associée au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 94, avenue de Lattre-de-Tassigny, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle*;

R. W. et B. R. : *Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau composé dans la série des nitrures ternaires contenant du lithium :* LiBeN. *Préparation et propriétés.* Note (*) de MM. **Jean-François Brice**, **Jean-Pierre Motte** et **Roland Streiff**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans la série des nitrures ternaires associant le lithium à un métal II A un composé, de formule LiBeN, a été mis en évidence. Il a été préparé par réaction du nitrure de lithium sur le nitrure de béryllium ou le béryllium métal, sous atmosphère d'azote, au-dessus de 580°C. Son étude a montré que c'est un nitrure à caractère essentiellement ionique.

L'étude des nitrures ternaires associant le lithium ou le calcium au fer a mis en évidence récemment que dans ces composés les liaisons sont partiellement covalentes ([1]). L'étude du processus d'hydrolyse a permis d'associer à ce caractère la libération au cours de l'hydrolyse d'une partie de l'azote sous forme moléculaire. Ce phénomène pouvant permettre d'apprécier l'évolution de la nature des liaisons métal-azote dans les nitrures ternaires ([2]), nous avons étendu ces observations à d'autres composés, en particulier à la série des nitrures associant le lithium à un métal de la colonne II A, série amorcée par Juza avec LiMgN ([3]) et continuée par nous-mêmes avec la synthèse de LiCaN ([4]). Nous avons été amenés ainsi à compléter cette série en préparant un nitrure ternaire de lithium et béryllium de formule LiBeN.

Ce composé a été obtenu comme les précédents par action du nitrure de lithium, soit sur le nitrure de béryllium, soit sur le béryllium métal, sous atmosphère d'azote. Le nitrure de lithium a été préparé par action directe d'azote pur, provenant de la décomposition d'azoture de sodium, sur le métal à 170°C [([4]), ([5])]. Le nitrure de béryllium, à structure cubique, est obtenu par nitruration du béryllium par l'ammoniac purifié entre 980 et 1000°C.

L'existence d'une réaction entre les deux nitrures a été mise en évidence, et son seuil déterminé par analyse thermique différentielle. L'avancement de la réaction a été suivi par analyse radiocristallographique. Elle débute vers 580°C. A 610°C la transformation de 500 mg d'un mélange de composition initiale correspondant au rapport lithium/béryllium égal à 1, est totale en 20 h. L'analyse radiocristallographique révèle alors l'apparition d'une phase nouvelle bien cristallisée dans le produit de réaction. Pour des mélanges initiaux dont la composition s'écarte notablement du rapport lithium/béryllium égal à 1, il subsiste après réaction un excès de l'un ou l'autre des nitrures de départ en présence du composé ternaire. Dans tous les cas la réaction a lieu sans prise d'azote et sans modification importante de masse. Il est néanmoins observé une légère perte de nitrure de lithium par sublimation, phénomène naturellement

d'autant plus important que la température de réaction est plus élevée. Ce phénomène avait déjà été noté par Fromont [5] dans la synthèse de Li_3FeN_2. Nous avons complété la détermination radiocristallographique de la formule du nitrure ternaire de lithium et béryllium par le dosage des éléments.

L'azote a été dosé par la méthode de Kjeldhal après hydrolyse du composé et vérification préalable du passage de tout l'azote sous forme ammoniacale. Le béryllium a été dosé par attaque de la solution d'hydrolyse par le fluorure de potassium, et détermination volumétrique de la quantité de potasse libérée [6].

Le nitrure LiBeN ainsi caractérisé peut être préparé aussi par action du nitrure de lithium sur le béryllium métal sous atmosphère d'azote, aux mêmes températures que précédemment. Pour un mélange initial de nitrure de lithium et de béryllium métal de composition correspondant au rapport lithium/béryllium égal à 1, on note alors après réaction une prise de masse correspondant à la fixation de la quantité d'azote nécessaire pour former le composé de formule proposée.

L'étude radiocristallographique de LiBeN révèle une structure à faible symétrie. Le spectre de diffraction obtenu par enregistrement photographique en montage Seeman-Bohlin (K_α-Co) peut être indexé à partir d'une maille orthorhombique de paramètres $a = 8{,}75$ Å, $b = 8{,}16$ Å, $c = 7{,}65$ Å.

N°	d_{mes} (Å).	I.	$h\ k\ l$.	d_{calc} (Å).
1	3,728	FF	1 2 0	3,70
2	3,227	F	1 1 2	3,22
3	2,92	FF	3 0 0	2,917
4	2,47	F	1 3 1	2,46
5	2,37	m	3 2 0	2,37
6	2,13	m	2 1 3	2,127
7	2,11	m	4 1 0	2,112
8	2,094	m	1 2 3	2,098
9	2,01	m	3 2 2	2,016
10	1,993	f	3 3 0	1,990
11	1,767	m	3 3 2	1,765
12	1,73	F	0 2 4	1,731
13	1,678	m	3 4 0	1,672
14	1,67	f	5 1 1	1,669
15	1,624	ff	4 1 3	1,626
16	1,61	ff	2 2 4	1,61
17	1,608	f	5 2 0	1,608
18	1,535	f	4 2 3	1,537
19	1,504	f	0 1 5	1,504
20	1,489	f	3 2 4	1,489
21	1,443	f	2 0 5	1,444
			5 0 3	1,442

FF : très forte; F : forte; m : moyenne; f : faible; ff : très faible.

Enfin l'étude du processus d'hydrolyse de ce nouveau nitrure ternaire nous a montré que l'azote se retrouve quantitativement sous forme ammoniacale après hydrolyse, ce qui a d'ailleurs permis le dosage de l'azote cité précédemment. Ceci confirme les observations faites sur LiMgN (3) et LiCaN (4). Ainsi après la synthèse de LiBeN, l'étude de l'hydrolyse des nitrures ternaires associant le lithium à un élément II A met en évidence que les composés de cette série présentent un caractère essentiellement ionique.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) J.-P. Motte, R. Streiff et C. Janot, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1185.
(2) R. Streiff, Comm. Soc. chim. Fr., *Journées sur les composés à liaison métal-azote*, Paris, décembre 1968.
(3) R. Juza et F. Hund, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 257, 1948, p. 13.
(4) J. Aubry, M. Fromont et R. Streiff, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1785.
(5) M. Fromont, *Rev. Chim. min.*, 4, 1967, p. 447.
(6) J. Aubry, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 744.

(Laboratoire de Chimie minérale et Métallurgie, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, 1, rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Équilibres de dissociation solide ⇌ gaz des hydrates du bromure de cobalt.* Note (*) de MM. **Roger Cohen-Adad** et **Bernard Boinon**, présentée par M. Georges Champetier.

Des mesures de tension de vapeur des mélanges eau-bromure de cobalt ont été effectuées entre 16 et 250°C. L'existence de quatre hydrates est confirmée. Les grandeurs thermodynamiques relatives aux équilibres de dissociation ont été calculées.

L'étude, publiée antérieurement ([1]), du système binaire eau-bromure de cobalt a permis de confirmer l'existence de quatre hydrates cristallisant respectivement avec 6, 4, 2 et 1 molécule d'eau pour une molécule de sel. Dans le présent travail, nous avons mesuré leur tension de dissociation et calculé, à partir des courbes pression-température, les grandeurs thermodynamiques relatives aux équilibres correspondants.

Un travail très récent de Mauret et Girou ([2]), effectué par une méthode thermogravimétrique, conduit à des résultats notablement différents des nôtres. En particulier, les auteurs signalent un pentahydrate. Nous n'avons jamais observé ce sel, ni sur le diagramme des équilibres liquide ⇌ solide ([1]), établi par des mesures de solubilité et d'analyse thermique, ni d'après les mesures tonométriques présentées dans cette Note.

De plus, ils donnent des valeurs de tension de vapeur de l'hexa et du tétrahydrate dans un domaine de température où ces espèces ne peuvent pas exister, même à l'état métastable : l'hexahydrate, par exemple, se décomposerait, selon ces auteurs, à 48°C sous une pression de vapeur d'eau de 15,4 Torr et à 53°C sous une pression de 20,7 Torr. Or, la péritexie de ce sel se situe à 43,6°C et la fusion congruente métastable, déterminée par extrapolation du liquidus est inférieure à 46°C. Les températures de péritexie des autres hydrates sont respectivement : 62, 160 et 238°C.

Nous avons mesuré la tension de vapeur de mélanges eau-bromure de cobalt de différentes compositions, à l'équilibre, pour sept valeurs de la température : 16,5, 30,6, 41,3, 53,4, 63, 175 et 250°C (*fig.* 1). Les mélanges ont été préparés par addition d'eau au sel anhydre obtenu par déshydratation, à 150°C à l'étuve, du bromure de cobalt hexahydraté. Le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre est de quelques heures pour les solutions diluées. Dans les domaines riches en sel, il faut attendre plus longtemps (plusieurs mois pour la réaction monohydrate ⇌ anhydre).

Les appareils utilisés ont été déjà décrits ([3]).

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I. On trouve des paliers de tension de vapeur relatifs à la solution saturée et aux hydrates à 6, 4, 2 et 1 molécule d'eau.

La tension de vapeur de la solution saturée en monohydrate est de 2 bars à 175°C. A 250°C, elle est de 9,7 bars pour la solution saturée en $CoBr_2$ anhydre. La solubilité du sel dans l'eau est déterminée par l'intersection de la courbe de tension de vapeur des solutions diluées avec le palier corres-

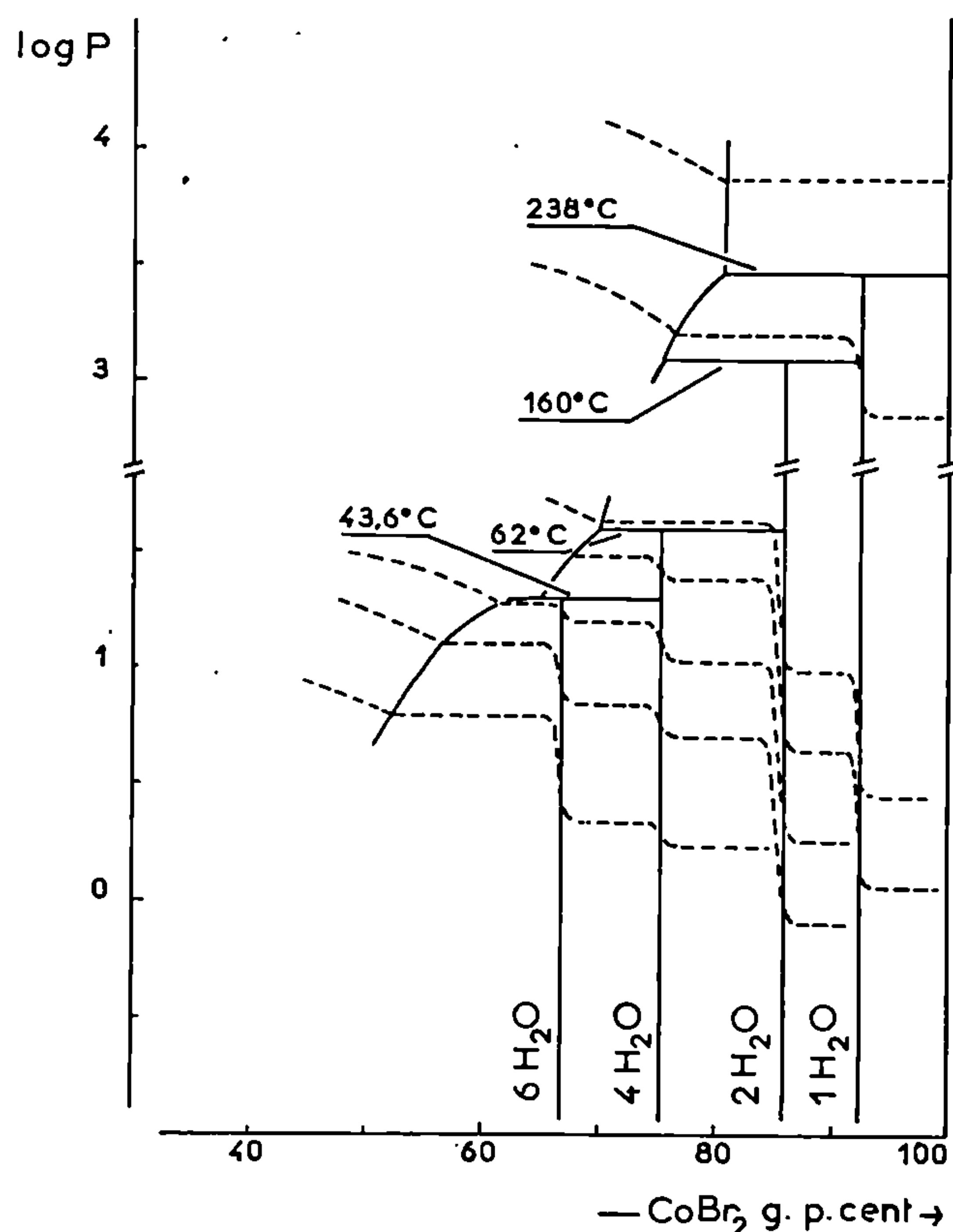


Fig. 1.

pondant à la solution saturée. La concordance entre ces résultats et ceux obtenus par la méthode directe est très bonne (le plus grand écart observé est inférieur à 0,6 %).

Le calcul des grandeurs thermodynamiques relatives à la dissociation des hydrates a été effectué dans l'intervalle de température compris entre 15 et 65°C, en admettant que la tension de vapeur des solides est négligeable et que la vapeur d'eau est assimilable à un gaz parfait.

Pour chaque réaction de dissociation :



$$\underset{\text{solide}}{CoBr_2, xH_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{solide}}{CoBr_2, yH_2O} + \underset{\text{vapeur}}{(x-y)\,H_2O}$$

on peut calculer l'enthalpie libre standard $\Delta G_0 = -(x-y)\,RT_0\,\text{Log}\,P$ et l'enthalpie standard ΔH_0. Cette dernière quantité est déduite du diagramme

$\log P = f(1/T)$ représenté sur la figure 2. Dans le domaine étudié, ΔH_0 est pratiquement indépendant de la température. La formule $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T_0 \Delta S_0$ permet d'évaluer l'entropie standard de réaction. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau II.

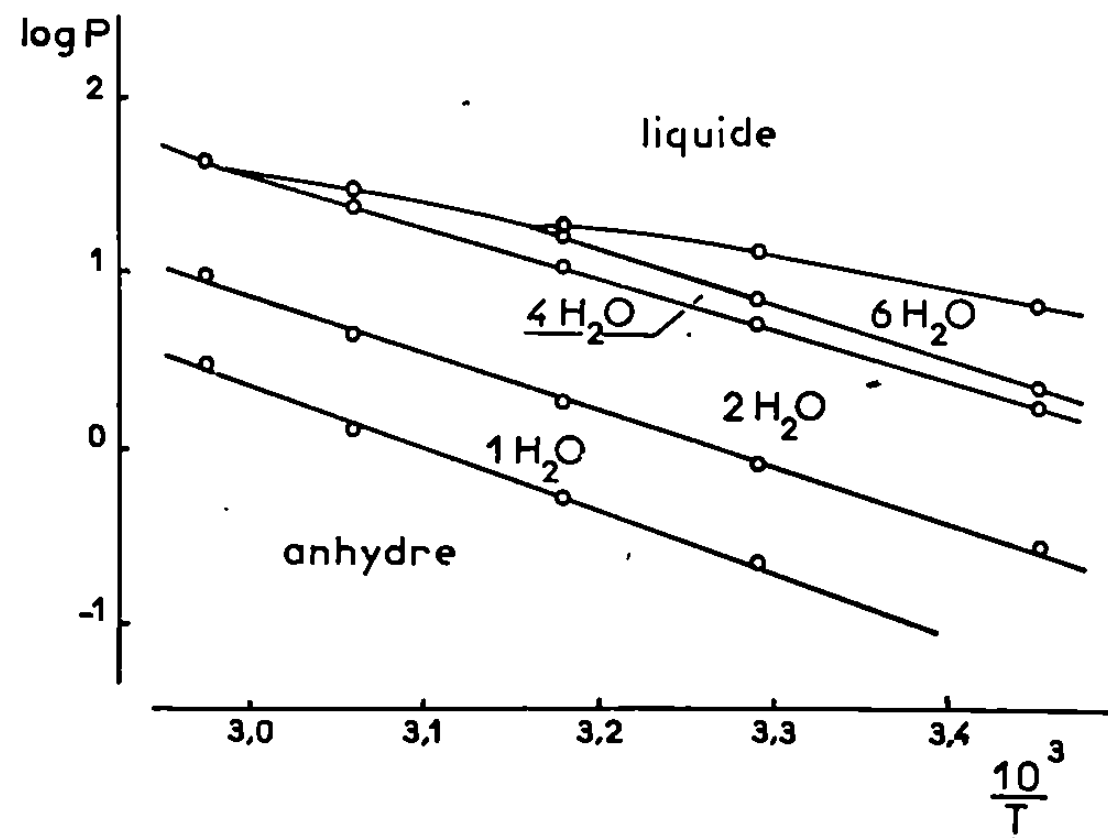


Fig. 2.

TABLEAU I.

Tension de vapeur en torrs.

Hydrates.	16,5.	29.	30,6.	33.	37.	41,3.	45,5.	48.	53.	53,4.	59.	63.	66.
	t (°C).												
6 H_2O.....	2,2	4,6*	7,0	–	7,7*	16,0	–	15,4*	20,7*	–	–	–	–
4 H_2O.....	1,7	–	5,0	4,6*	–	{ 10,6 / 7,7* }	–	–	–	24,1	15,4*	–	20,7*
2 H_2O.....	–	–	0,8	–	–	1,8	0,6*	–	–	4,4	–	9,8	4,6*
1 H_2O.....	–	–	0,2	–	–	0,5	–	–	–	1,2	0,6*	2,8	–
Sol. sat.....	6,3	–	12,9	–	–	19,4	–	–	–	30,2	–	42,5	–

* Mauret et Girou (2).

TABLEAU II.

Équilibre.	ΔG^0 (cal).	ΔH^0 (cal).	ΔS^0 (cal/deg).
6-4	$+6\,350 \pm 100$	$+29\,300 \pm 500$	$+77 \pm 2$
4-2	$+6\,440 \pm 200$	$+27\,800 \pm 500$	$+72 \pm 3$
2-1	$+4\,300 \pm 400$	$+15\,000 \pm 1000$	$+36 \pm 5$
1-0	$+5\,200$	$+16\,000$	$+36$

En résumé, les mesures de tension de vapeur des mélanges eau-bromure de cobalt ont permis de compléter l'étude du système binaire. En particulier, les grandeurs thermodynamiques relatives aux équilibres de disso-

ciation de quatre hydrates du bromure de cobalt ont été calculées. Le pentahydrate, signalé par Mauret et Girou, n'apparaît pas dans le domaine de température et de pression étudié.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) R. Cohen-Adad, M. T. Saugier, B. Boinon et M. Rivière, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1683.

(2) P. Mauret et A. Girou, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2238.

(3) B. Boinon, *Thèse de 3e cycle*, Lyon, n° 404, 1969.

(*Laboratoire de Chimie 1er Cycle II,*
Faculté des Sciences de Lyon,
Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 116,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mobilité des électrons dans la zircone sous-stœchiométrique.* Note (*) de M. **Jacques Millet** et Mme **Michelle Jacquin**, présentée par M. Georges Champetier.

La détermination de la mobilité des électrons en excès dans la zircone sous-stœchiométrique obtenue par électrolyse a été effectuée à 950°C; elle est égale à 6.10^{-5} $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$.

La zircone noire obtenue par électrolyse de la zircone chaux a été étudiée par plusieurs auteurs. Nous avons exposé dans une Note précédente [1], le mécanisme de l'oxydoréduction qui se produit à la limite de la zircone blanche à conduction entièrement ionique et de la zircone noire à conduction électronique.

Nous avons appliqué à la zircone la théorie élaborée par N. Karabascheff [2] et G. Herland [3] et appliquée par C. Wagner à la formation de centres noirs dans les cristaux d'halogénures alcalins [4].

Si l'épaisseur de la zone contenant un excès de métal est petite par comparaison avec l'épaisseur totale de l'échantillon, le nombre d'électrons en excès par unité de volume (cm^3) dans la zone colorée est égal à

$$N_e = \frac{\chi_i}{e U_e}\left[\left(\frac{U_e i t}{\chi_i X}\right)^{\frac{1}{2}} - 1\right], \tag{1}$$

où χ_i est la conductivité ionique en $\Omega^{-1}.cm^{-1}$, e la charge de l'électron en coulombs, U_e la mobilité des électrons en excès en $cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, i la densité de courant en $A.cm^{-2}$, x la distance du point considéré à la cathode exprimée en centimètres et t le temps en secondes.

Sur le front de la zone colorée, le nombre d'électrons en excès par unité de volume est supposé nul. On déduit x^*, distance du front de zircone noire à la cathode, de l'équation (1) en posant $N_e = 0$,

$$x^* = \frac{U_e i t}{\chi_i}. \tag{2}$$

On peut donc déterminer la mobilité des électrons en excès dans la zircone sous-stœchiométrique en mesurant, d'une part le déplacement de la zone colorée en fonction du temps, et d'autre part l'intensité du courant qui traverse l'échantillon.

Les mesures ont été faites sur des échantillons d'une céramique de zircone contenant 15 % de chaux en moles, à conduction entièrement ionique. Les plaques placées dans une thermobalance en atmosphère d'argon contenant 30.10^{-6} d'oxygène à 950°C, sont traversées par un courant dont l'intensité est maintenue constante et égale à 100 mA.

La limite de la zone noire ne se déplaçant pas de manière parfaitement régulière les déplacements sont mesurés par planimétrie des surfaces noires apparentes dont la limite est très bien définie.

L'ionicité de la zircone a été contrôlée comme dans les expériences précédentes [1] en comparant la quantité de courant en coulombs ayant traversé l'échantillon, à la perte de masse exprimée en atomes-grammes d'oxygène.

Le déplacement de la zone frontale est sensiblement proportionnel au temps si la longueur de la zone noire est inférieure ou égale au quart de la zone de l'échantillon traversée par le courant électrique. La conductivité ionique est égale à la conductivité totale, c'est-à-dire au rapport il/V. On déduit alors la mobilité électronique de la formule (2) : où V/l est le

$$U_e = \frac{X^* \chi_l}{it} = \frac{X^*}{t} \frac{l}{V}, \tag{3}$$

champ électrique dans l'échantillon. Nous avons trouvé une valeur de la mobilité des électrons égale à 6.10^{-5} cm^2.V^{-1}.s^{-1}.

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle trouvée pour les électrons dans les centres colorés des halogènes alcalins (2.10^{-4} cm^2.V^{-1}.s^{-1}) mais beaucoup plus faibles que celles des électrons libres en général.

Ceci tend à prouver que les électrons en excès ne sont pas libres mais liés aux atomes de zirconium (ions Zr^{3+} et Zr^{2+}).

Seule une étude approfondie de la mobilité apparente des centres colorés en fonction des vacances anioniques pourra permettre de préciser le mécanisme de piégeage des électrons dans la zircone.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) M. Jacquin, M. Guillou et J. Millet, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 2101.
(2) N. Karabascheff, *Z. Physik*, 118, 1942, p. 718.
(3) G. Heiland, *Z. Physik*, 127, 1950, p. 144.
(4) C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, p. 933 et 935.

(Direction des Études et Recherches de l'Électricité de France, 11, avenue de la Libération, 92-Clamart, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Le nitrure de silicium* Si_2N_2. Note (*) de MM. **Michel Billy** et **Paul Goursat**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un nouveau nitrure de silicium Si_2N_2, à liaisons Si—Si, peut être obtenu par désammination sous vide du triimidodisilane en présence de chlorure d'ammonium à 60°C. Sa thermolyse conduit aux nitrures SiN puis α-Si_3N_4 au-delà de 300 et 1250°C respectivement.

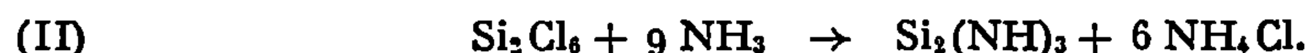
Seul le nitrure de silicium Si_3N_4 a été isolé jusqu'à présent avec certitude; les autres formes Si_2N_3 ou SiN mentionnées dans la littérature [1] n'ont pas été retrouvées [2]. Il en est de même du nitrure Si_2N_2 que Schwarz et Sexauer [3] pensaient avoir obtenu par thermolyse du triimidodisilane à 400°C :



(I) $$Si_2(NH)_3 \rightarrow NH_3 + Si_2N_2.$$

La désammination de l'imide à l'état pur se produit en fait [4] dans un intervalle de 225 à 475°C, et l'ammoniac dégagé réagit simultanément sur les liaisons ··Si—Si·· avec formation de groupements silazane ··Si—NH—Si··, ce qui interdit toute possibilité de préparation du nitrure Si_2N_2.

Nous avons cherché à nous affranchir de cette réaction secondaire en opérant à faible température et en présence de chlorure d'ammonium dont l'action catalytique sur la désammination des imides du silicium a été démontrée [2]. On utilise pour ce faire le produit d'ammoniolyse de l'hexachlorodisilane obtenu à basse température :



(II) $$Si_2Cl_6 + 9\,NH_3 \rightarrow Si_2(NH)_3 + 6\,NH_4Cl.$$

Les trois étapes de la préparation du nitrure Si_2N_2 sont alors les suivantes :

1. Thermolyse de l'imide $Si_2(NH)_3$. — Le mélange $Si_2(NH)_3 + 6NH_4Cl$ est chauffé sous vide dans l'enceinte réactionnelle où il a été préparé. On opère à 60°C, température maximale permettant d'éviter la sublimation du chlorure d'ammonium et par là-même la formation de combinaisons chloroazotées du silicium [4]. La désammination que l'on suit en dosant l'ammoniac fixé par de l'acide sulfurique concentré placé dans l'enceinte n'est totale qu'après 1 000 h de chauffe environ. Le dégagement d'ammoniac tend vers une limite correspondant au rapport $NH_3/Si_2(NH)_3 = 1$ (trouvé : 1,02, 1,10, 1,02, 0,99, 1,08 et 0,97) et conforme à celui prévu par l'équation (I).

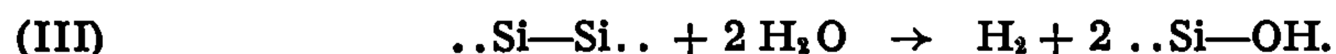
2. Extraction du chlorure NH_4Cl par l'ammoniac liquide. — Après une trentaine de lavages réalisés chacun avec 50 ml d'ammoniac liquide dans l'appareil même de la thermolyse, on obtient une poudre blanche, très fine, exempte de chlorure NH_4Cl. Les dosages de l'azote et du silicium, effectués selon les techniques classiques, conduisent à une composition moyenne définie par le rapport N/Si = 1,55 (trouvé : 1,55, 1,56, 1,58, 1,53 et 1,55). Celui-ci répondant à la formule du triimidodisilane $Si_2(NH)_3$ et non à celle du nitrure Si_2N_2, il faut admettre, contre

toute attente, que le produit de pyrolyse fixe une molécule d'ammoniac au cours du traitement par l'ammoniac liquide.

La nature de la combinaison formée peut être explicitée par absorptiométrie infrarouge en l'absence de raies de diffraction X. Le spectre obtenu met en effet en évidence deux fréquences d'absorption (à 3 330 et 1560 cm^{-1}) caractéristiques de la molécule NH_3 ([5]) qui conserve ainsi son individualité dans la combinaison siliciée. Il s'agit, non pas de l'imide $Si_2(NH)_3$, mais d'un ammoniacate du nitrure Si_2N_2, NH_3. Les sites responsables de cette chimisorption sont les ponts de silicium Si—Si (bande à 440 cm^{-1}) comme le montre la bande d'absorption à 2140 cm^{-1} attribuable à la liaison Si—H ([5]).

3. Dégradation thermique de l'ammoniacate Si_2N_2, NH_3. — La préparation du nitrure est réalisée finalement par thermolyse de l'ammoniacate Si_2N_2, NH_3 à 250°C sous vide; on opère à une température aussi élevée que possible pour favoriser la vitesse de décomposition de l'ammoniacate tout en restant inférieure à la température de dissociation commençante du nitrure, soit 290°C. Même dans ces conditions, la désorption est lente, le dégagement limite d'une molécule d'ammoniac étant obtenu après un mois de chauffe environ. Le produit de pyrolyse a bien la composition du nitrure Si_2N_2 comme le montrent les rapports atomiques N/Si trouvés par analyse sur cinq préparations différentes : 1,04, 1,06, 1,06, 1,08 et 1,01.

Le nitrure Si_2N_2 que nous obtenons à l'état pur est une poudre blanche, très légère, amorphe aux rayons X. Les moindres traces d'humidité le décomposent avec formation de silice et d'ammoniac par hydrolyse des liaisons Si—N et dégagement d'hydrogène qui permet le dosage des liaisons ··Si—Si·· d'après la réaction



(III) $$..Si{-}Si.. + 2\,H_2O \rightarrow H_2 + 2\,..Si{-}OH.$$

C'est précisément la coexistence de ces deux types de liaisons qui assure l'originalité du nitrure. En particulier, l'instabilité des ponts de silicium est responsable de la thermolyse au-delà de 290°C. La dissociation, qui est pratiquement complète vers 650°C, conduit à une nouvelle forme du nitrure de silicium, de formule SiN, laquelle évolue à son tour au-dessus de 1250°C avec formation de la variété α-Si_3N_4 stable à haute température. Le mécanisme de cette transformation et l'action de l'oxygène élémentaire, qui débute dès 175°C, sont actuellement en cours d'étude.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

([1]) P. Schutzenberger, *Comptes rendus*, 89, 1879, p. 644; L. Weiss et T. Engelhardt, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 65, 1910, p. 38.

([2]) M. Billy, *Ann. Chim.*, 4, 1959, p. 795.

([3]) R. Schwarz et W. Sexauer, *Chem. Ber.*, 59, 1926, p. 333.

([4]) M. Billy, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1257 et 1550.

([5]) K. Nakamoto, *Infrared spectra of inorganic and coordination compounds*, Wiley, New-York, 1963.

(*Laboratoire de Chimie minérale, Faculté des Sciences, rue Albert-Thomas, 87-Limoges, Haute-Vienne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les systèmes* Tl_2S-B_2S_3 *et* Tl_2S-B_2S_5. Note (*) de MM. **François Chopin**, **Alban Richard** et **Bernard Castagna**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude des systèmes Tl_2S-B_2S_3 et Tl_2S-B_2S_5 a permis de mettre en évidence trois thioborates : $Tl_4B_6S_{11}$, $TlBS_2$ et Tl_3BS_3 et un thioperborate $TlBS_3$, dont quelques propriétés ont été précisées. Aucune analogie structurale n'apparaît avec les composés du potassium.

L'étude des systèmes Tl_2S-B_2S_3 et Tl_2S-B_2S_5 fait suite à celle des systèmes M_2S-B_2S_3 et M_2S-B_2S_5 dans lesquels M est un élément alcalin [(1), (2)]. Pour le potassium trois thioborates de formules $K_2B_4S_7$, KBS_2 et K_3BS_3 et un thioperborate KBS_3, dont la dégradation thermique donnait naissance à $K_2B_2S_5$ puis à KBS_2, avaient été mis en évidence. Pour KBS_2, isotype de KBO_2, l'étude par diffraction X et spectrométrie infrarouge de l'anion cyclique $B_3S_6^{3-}$ avait permis de mettre en évidence le caractère π des liaisons B—S (3).

En raison de la réactivité des phases obtenues avec la silice et de nombreux métaux nous avons fait réagir Tl_2S sur B_2S_3 ou B_2S_5 dans des cartouches en graphite, elles-mêmes placées à l'intérieur de tubes de vycor graphité, puis scellés. Le dépôt de la pellicule interne de carbone résulte d'une pyrolyse de l'acétone (4). Les réactions sont effectuées à 700°C pendant 6 h, les tubes scellés étant soumis à un mouvement d'agitation destiné à homogénéiser leur contenu. Le refroidissement lent de 50°C/h est suivi d'un recuit de 48 h à 450°C. Les refroidissements rapides donnent naissance à des verres. L'hygroscopicité des produits obtenus exige leur manipulation en boîte à gants.

Tl_2S est préparé par synthèse directe à 500°C [(5), (6)]. Les sulfures de bore sont obtenus suivant les méthodes mises au point par P. Hagenmuller et F. Chopin (7).

Les dosages sont effectués après dissolution dans l'acide sulfurique N/5. Le thallium est dosé par précipitation de TlI et mesure conductimétrique, le bore et le soufre par les méthodes usuelles.

1. Les thioborates de thallium. — Trois phases ont été mises en évidence par analyse radiocristallographique dans le système Tl_2S-B_2S_3 : $Tl_4B_6S_{11}$, $TlBS_2$ et Tl_3BS_3.

Le composé $Tl_4B_6S_{11}$ n'est pas obtenu pur. Il est nécessaire pour l'isoler de soumettre le produit obtenu pour un rapport molaire $B_2S_3/Tl_2S = 3$ à une sublimation fractionnée sous vide à 600°C qui permet de le séparer de B_2S_3 en excès.

TABLEAU.

$Tl_4B_6S_{11}$.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
7,74	tf
7,34	f
6,82	ttf
6,58	ttf
5,28	fm
4,74	tf
4,61	tf
4,50	ttf
4,03	TF
3,88	mF
3,75	mF
3,70	f
3,57	ttf
3,44	f
3,40	fm
3,30	fm
3,197	ttf
3,120	ttf
3,070	ttf
3,020	f
2,978	m
2,888	ttf
2,830	ttf
2,690	F
2,632	fm
2,593	m
2,558	fm
2,522	fm
2,490	fm
2,420	fm
2,384	tf
2,2100	f
2,1470	f
2,0800	fm
2,0430	f

$TlBS_3$.

$h\ k\ l$.	d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
2 0 0	5,86	m
1 0 2	5,58	fm
0 2 0	4,74	mF
2 1 2	3,93	mF
3 0 2	3,314	TF
0 0 4 0 2 3 0 3 0	3,162	m
1 1 4	2,905	F
2 0 4 2 2 3 2 3 0	2,784	mF
4 0 2	2,647	fm
1 2 4	2,565	F
3 3 1	2,413	ttf
0 4 0	2,366	f
2 0 5 2 3 3 4 2 2	2,316	f
2 1 5	2,250	tf
0 3 4 5 1 1	2,240	tf
1 3 4 2 4 0	2,200	fm
1 4 2 2 4 1	2,174	fm
4 2 3	2,146	tf
5 1 2	2,138	f
3 1 5 5 2 1	2,0707	f
4 2 4	1,9562	fm
2 1 6 3 3 4	1,9413	f
6 1 1	1,8900	f
1 5 1	1,8520	f
2 2 6	1,8311	ttf
1 5 2	1,7964	f
5 0 5 5 3 3	1,7187	tf
6 0 4 6 3 0	1,6604	fm
3 0 7	1,6384	tf

Tl_3BS_3.

d (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
5,40	f
4,47	f
4,05	fm
3,87	mF
3,597	fm
3,272	m
2,988	TF
2,890	tf
2,875	m
2,757	m
2,710	m
2,676	fm
2,640	tf
2,544	fm
2,529	f
2,413	tf
2,302	m
2,205	m
2,136	tf
2,035	tf
1,9522	tf
1,9105	fm
1,8406	fm
1,8072	f
1,7810	f
1,7353	ttf
1,7105	ttf
1,6737	fm

Sous vide de 10^{-4} mm de mercure, $Tl_4B_6S_{11}$, qui est de couleur moutarde, commence à se volatiliser dès 400°C, mais nous n'avons pu isoler de monocristal. Le spectre de diffraction X est donné au tableau. La symétrie

est celle d'un système à trois paramètres, vraisemblablement monoclinique ou triclinique. La masse spécifique mesurée est de $4{,}502 \pm 0{,}005$ g/cm³.

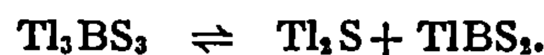
$TlBS_2$ se présente sous forme de plaquettes hexagonales rougeâtres. L'examen des diagrammes de von Laue pour un monocristal a révélé que le cristal possédait un axe ternaire perpendiculaire à trois axes binaires formant entre eux des angles de 120°. La symétrie est donc rhomboédrique.

Les raies de diffraction satisfont aux conditions d'existence :

$$h\,h.l:\quad -h+k+l=3n,$$
$$h\,\bar{h}.l:\quad 2h+l=3n,$$
$$0\,0.l:\quad l=6n.$$

Le groupe d'espace est C_{3v}^6, $R3c$ ou D_{3d}^6, $R\bar{3}c$. Les paramètres dans le système rhomboédrique sont les suivants : $a = 8{,}13$ Å, $\alpha = 74°58'$, soit dans le système hexagonal : $a = 9{,}89$ Å, $c = 17{,}34$ Å. La masse spécifique mesurée ($\rho = 5{,}632 \pm 0{,}006$ g/cm³) implique six motifs $TlBS_2$ par maille rhomboédrique ($\rho_{théor} = 5{,}680$ g/cm³).

Le thioborate Tl_3BS_3 se présente sous forme de cristaux noirs violacés de masse spécifique égale à $6{,}746 \pm 0{,}005$ g/cm³. Son spectre X figure au tableau. Nous n'avons pu l'indexer de manière satisfaisante dans l'un des cinq premiers systèmes cristallins. Sous vide de 10^{-4} mm de mercure il se sublime dès 540°C en se dissociant :



$$Tl_3BS_3 \rightleftharpoons Tl_2S + TlBS_2.$$

En allant de la zone la plus chaude à la zone la plus froide du tube de sublimation, on observe successivement Tl_2S, Tl_3BS_3 puis $TlBS_2$.

2. Le thioperborate de thallium $TlBS_3$. — L'analyse radiocristallographique du système Tl_2S-B_2S_5 ne permet de mettre en évidence qu'un seul composé de formule $TlBS_3$. Lorsque les constituants de départ sont en excès, $TlBS_3$ coexiste, soit avec B_2S_5, soit avec un mélange de thioborate et de soufre. La mise en solution s'accompagne de la précipitation d'un atome de soufre sur trois : elle caractérise un thioperborate.

Sous vide $TlBS_3$ se dissocie à 325° :



$$TlBS_3 \rightarrow TlBS_2 + S\nearrow$$

Le thioperborate de thallium est une poudre jaune dont nous avons indexé le spectre de poudre dans le système orthorhombique à l'aide d'un programme spécialement mis au point pour ordinateur « I. B. M. » 1620 de faible capacité. Les paramètres sont les suivants : $a = 11{,}706$ Å, $b = 9{,}484$ Å et $c = 12{,}648$ Å. La masse spécifique $2{,}961 \pm 0{,}006$ g/cm³ implique huit motifs $TlBS_3$ par maille ($\rho_{théor} = 2{,}945$).

Toutes les phases obtenues sont inédites. Aucune ne semble présenter d'analogie structurale avec les homologues alcalins, en particulier ceux

du potassium. Une commune tendance à la sublimation implique qu'il s'agit de composés covalents; cette propriété justifierait, s'il était besoin, leur dénomination.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

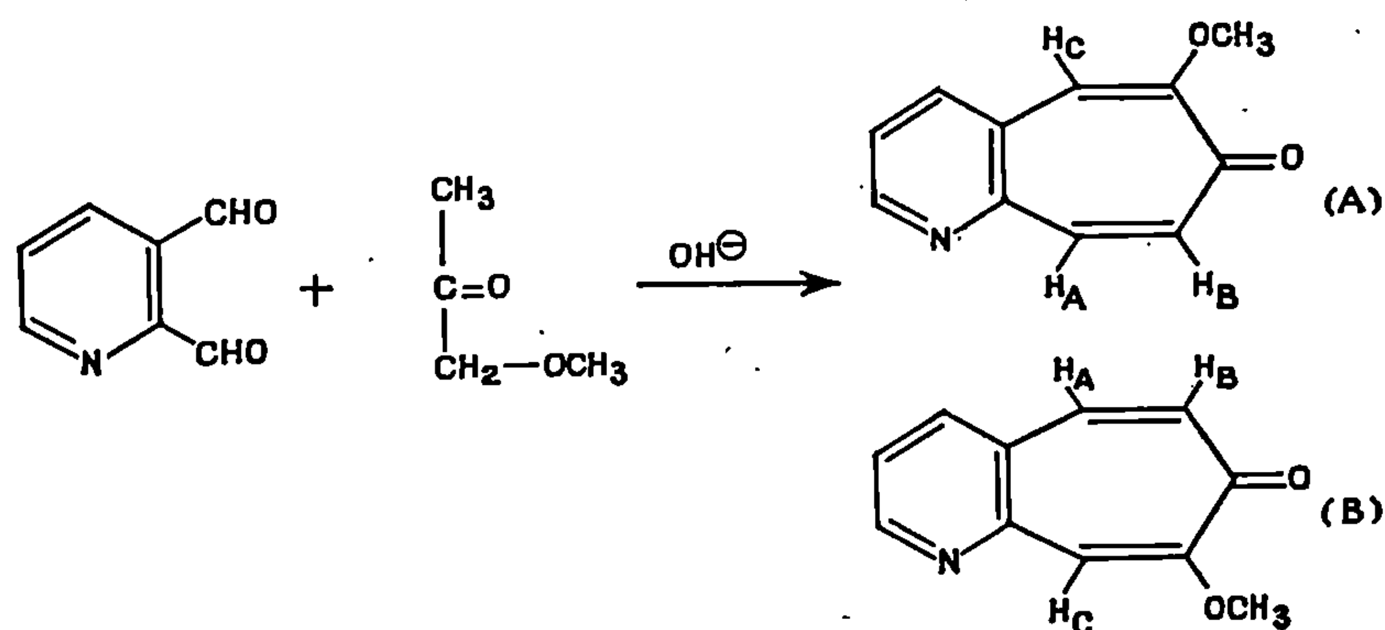
(1) F. Chopin et P. Hagenmuller, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 481, 1965, p. 3031.
(2) F. Chopin et A. Hardy, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 142.
(3) F. Chopin et G. Turrell, *J. Mol. Struct.*, 3, 1969, p. 57.
(4) P. Hagenmuller, F. Chopin et B. Castagna, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 418.
(5) J. A. Ketelaar et E. W. Gorter, *Z. Krist.*, 101, 1939, p. 367.
(6) H. Hahn et W. Klinger, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 260, 1949, p. 110.
(7) P. Hagenmuller et F. Chopin, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2259.

(*Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S., 351, cours de la Libération, 33-Talence, Gironde et Faculté des Sciences de Rabat, Maroc.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de pyrido-tropolones et de pyridométhoxy-tropones.* Note (*) de MM. **Claude Fugier, Guy Quéguiner** et **Paul Pastour**, présentée par M. Georges Champetier.

On a étudié l'action de la méthoxyacétone et de l'hydroxyacétone sur la diformyl-2.3 pyridine.
La pyrido [2.3-*d*] tropolone, son éther méthylique et l'éther méthylique de la pyrido [3.2-*d*] tropolone ont été isolés et leurs structures démontrées.

1. Éthers méthyliques des pyrido [3.2-*d*] et [2.3-*d*] tropolones. — L'action de la méthoxyacétone sur la diformyl-2.3 pyridine [(1), (2)] en milieu aqueux et en présence de soude donne un mélange des éthers méthyliques des pyrido [3.2-*d*] et [2.3-*d*] tropolones dans les proportions respectives de 10 % (A) et 90 % (B).



L'éther méthylique de la pyrido [3.2-*d*] tropolone (A) est un solide blanc, F 153°C.

Analyse : $C_{11}H_9NO_2$, calculé %, C 70,58; H 4,84; N 7,48; trouvé %, C 70,2; H 4,75; N 7,48.

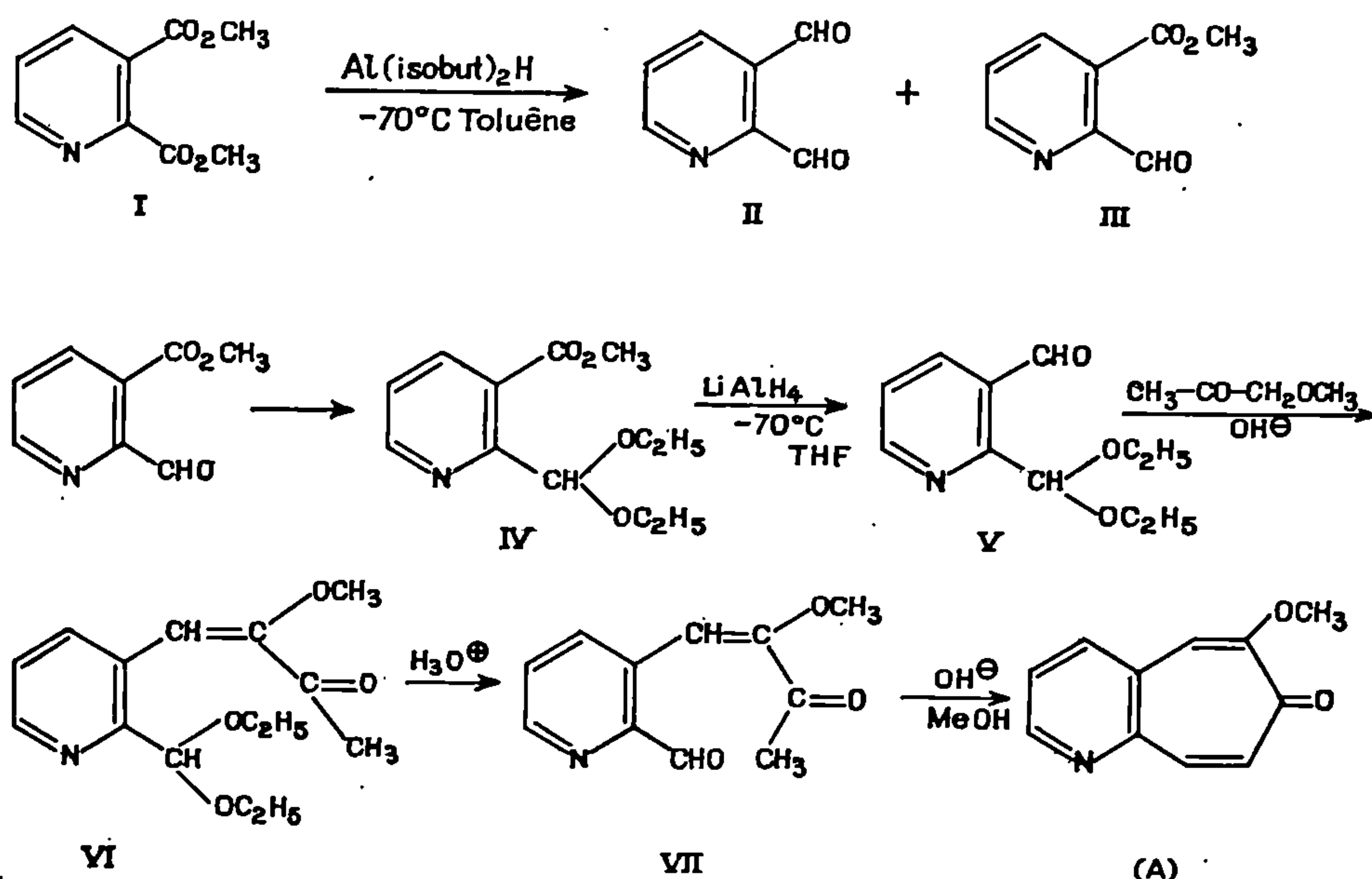
Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 8,77.10^{-6}; H_4 7,97; H_A, H_B 7,91, 7,15; J_{AB} = 13 Hz; H_5 7,45; H_c 6,87; H (OCH_3) 4,00.

L'éther méthylique de la pyrido [2.3-*d*] tropolone (B) est un solide blanc, F 119°C.

Analyse : $C_{11}H_9NO_2$, calculé %, C 70,58; H 4,84; N 7,48; trouvé %, C 70,2; H 4,90; N 7,58.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 8,89.10^{-6}; H_4 8,04; H_A, H_B 7,56, 7,07; J_{AB} = 13 Hz; H_c 7,47; H_5 7,45; H (OCH_3) 4,03.

Nous avons démontré la structure de l'éther méthylique de la pyrido [3.2-*d*] tropolone (A) par la synthèse univoque suivante :



— La réduction de la pyridine dicarboxylate de méthyle-2.3 (I) par l'hydrure de diisobutyl aluminium dans le toluène à — 70°C permet l'obtention de la formyl-2 pyridine carboxylate de méthyle-3 (III) ([3]).

— L'acétalisation de la formyl-2 pyridine carboxylate de méthyle-3 conduit à la diéthoxyméthyl-2 pyridine carboxylate de méthyle-3 (IV).

Analyse : $C_{12}H_{17}NO_4$, calculé %, C 60,2; H 7,11; trouvé %, C 60,5; H 7,22.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 8,68.10^{-6}; H_4 7,97; H_5 7,27; H (CH acétal) 6,10; H (CH_3 ester) 3,88; H (CH_2 acétal) 3,68; H (CH_3 acétal) 1,22.

— Après réduction de la diéthoxyméthyl-2 pyridine carboxylate de méthyle-3 par l'hydrure d'aluminium et de lithium dans le THF à — 70°C, on isole la diéthoxyméthyl-2 formyl-3 pyridine (V).

Analyse : $C_{11}H_{15}NO_3$, calculé %, C 63,1; H 7,18; N 6,70; trouvé %, C 63,0; H 7,20; N 7,0.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H (CHO) 10,72.10^{-6}; J_5 CHO = 1 Hz; H_6 8,61; H_4 8,22; H_5 7,35; H (CH acétal) 5,58; H (CH_2 acétal) 3,72; H (CH_3 acétal) 1,20.

— La méthoxyacétone est condensée en milieu basique sur la diéthoxyméthyl-2 formyl-3 pyridine; on isole le composé (VI) qui est hydrolysé par l'acide chlorhydrique aqueux en (VII).

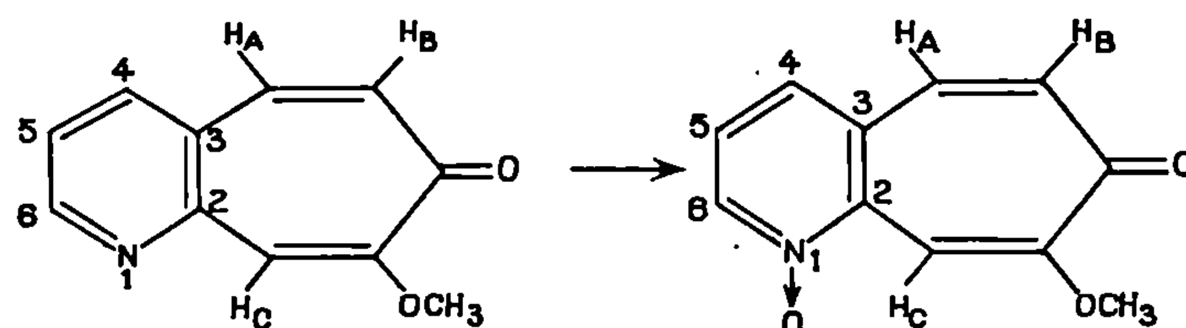
Analyse : $C_{11}H_{11}NO_3$, calculé %, C 64,4; H 5,37; trouvé %, C 64,1; H 5,20.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H (CHO) $10,11.10^{-6}$; H_6 8,70; H_4 8,45; H (—CH=C) 7,88; H_5 7,50; H (OCH_3) 3,70; H ($COCH_3$) 2,48.

Le spectre de résonance magnétique nucléaire confirme la structure proposée pour le composé (VII).

Ce dernier soumis à l'action d'une solution méthanolique de soude donne l'éther méthylique de la pyrido [3.2-*d*] tropolone (A).

Le N-oxyde de l'éther méthylique de la pyrido [2.3-*d*] tropolone est obtenu par action de l'acide monoperphtalique sur A.

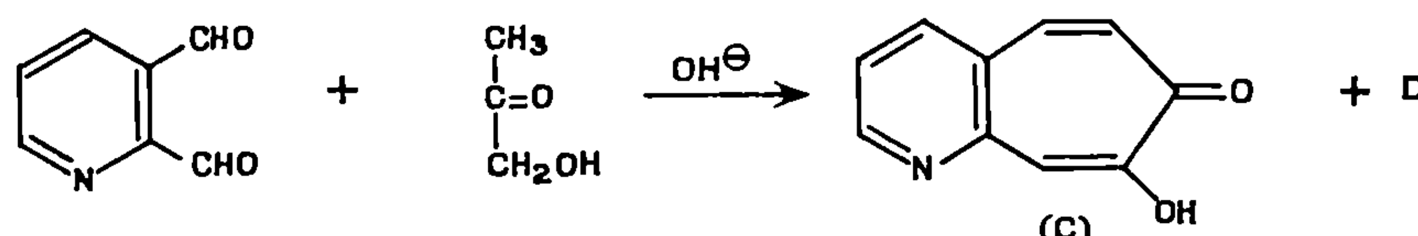


Analyse : $C_{11}H_9NO_3$, calculé %, C 65,0; H 4,43; N 6,80; trouvé %, C 64,9; H 4,59; N 6,62.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_c $8,72.10^{-6}$; H_6 8,69; H_A, H_B 7,63, 7,15; J_{AB} = 13 Hz; H_4, H_5, multiplet centré à 7,45; H (OCH_3) 4,14.

Seul le proton H_c voisin du groupe N—O subit un déplacement considérable, ce qui confirme la structure de l'éther méthylique de la pyrido [2.3-*d*] tropolone (B).

2. Pyrido [2.3-*d*] tropolone.



On constate que l'action de l'hydroxyacétone sur la diformyl-2.3 pyridine en milieu faiblement basique conduit à un mélange de pyrido [2.3-*d*] tropolone (C) et d'un produit (D) dont la structure n'a pas encore été entièrement démontrée. Toutefois il existe de fortes présomptions pour qu'il s'agisse de l'homologue pyridinique du phtiocol, obtenu par action de l'hydroxyacétone sur l'orthophtalaldéhyde [4].

(C) est un solide blanc, F 167°C.

Analyse : $C_{10}H_7NO_2$, calculé %, C 69,36; H 4,07; N 8,09; trouvé %, C 69,3; H 4,20; N 8,06.

Spectre R. M. N. ($CDCl_3$, δ/TMS) : H_6 8,93.10^{-6}; H_4 8,06; H_c 7,93; H_A, H_B 7,76, 7,23; J_{AB} = 12 Hz; H_5 7,42.

La structure de la pyrido [2.3-*d*] tropolone a été démontrée comme suit : on fait agir le diazométhane sur la pyrido [2.3-*d*] tropolone présumée et on obtient son éther méthylique qui est identifié avec le composé (B) précédemment décrit. Les réactions de la diformyl-3.4 pyridine avec la méthoxyacétone et l'hydroxyacétone sont à l'étude.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) G. Quéguiner et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1968, p. 4117.

(2) *Ann.*, 596, 1955, p. 61, 62, 74.

(3) G. Quéguiner et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(4) D. S. Tarbell, G. P. Scott et A. D. Kemp, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 379.

(Laboratoire de Chimie organique de l'Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen, 76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

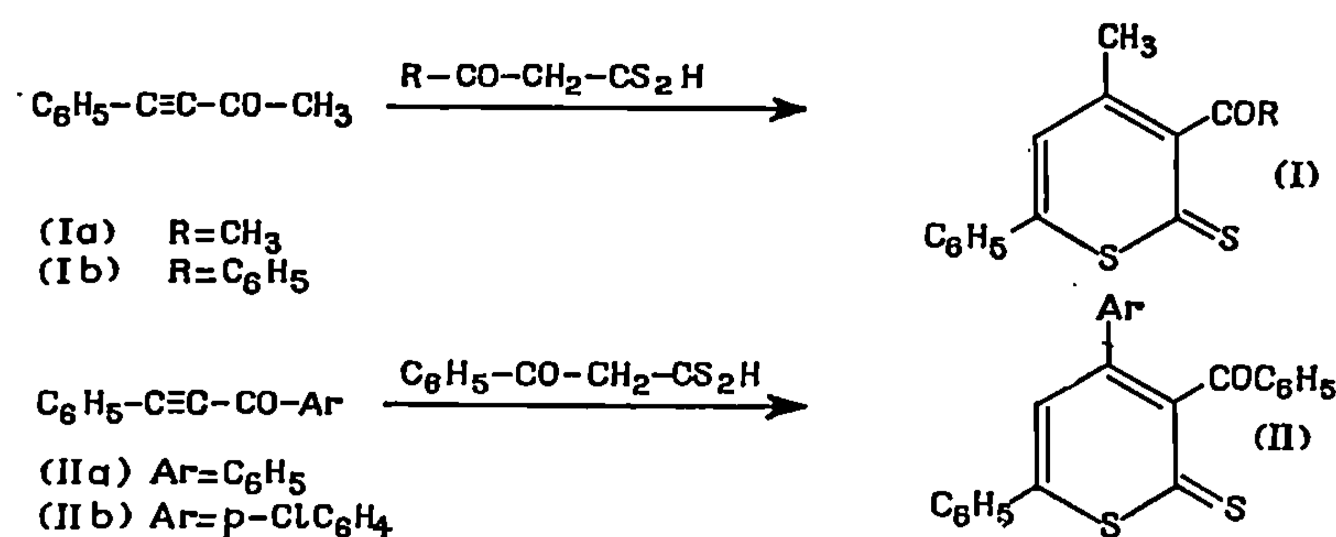
CHIMIE ORGANIQUE. — *Acyl-3 aryl-6 thio-1 pyrannethiones-2 obtenues par réaction de dithioacides β-cétoniques sur des cétones α-acétyléniques et sur des β-chlorovinylaldéhydes.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Pradère**, **Alain Guenec**, **Guy Duguay**, **Jean-Pierre Guemas** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

Des acyl-3 aryl-6 thio-1 pyrannethiones-2 ont été obtenues par réaction de dithioacides β-cétoniques sur des cétones α-acétyléniques d'une part, et sur des β-chlorovinylaldéhydes, d'autre part. La première réaction permet, en particulier, de préparer des acyl-3 α-dithiopyrones substituées en 4 par le radical méthyle et en 4 et 6 par des radicaux arylés de nature différente : la méthode de préparation exposée précédemment par l'un de nous ne permettait pas d'accéder à ces composés.

L'un de nous en collaboration avec F. Clesse ([1]) a récemment décrit la préparation d'acyl-3 thio-1 pyrannethiones-2 obtenues en faisant réagir des sels de dithiole-1.2 ylium sur des acyldithioacétates de méthyle. La méthode permet d'accéder aux acyl-3 α-dithiopyrones diversement substituées dans les positions 4, 5 et 6. Les tentatives de généralisation de ce mode de préparation ont cependant échoué dans deux des cas envisagés. Les acyl-3 aryl-6 méthyl-4 α-dithiopyrones ne se forment pas. Quant aux acyl-3 diaryl-4.6 α-dithiopyrones, nous n'avons pas réussi à séparer les deux isomères fournis par le sel de dithiolylium lorsque les substituants en 4 et 6 sont de nature différente.

La première synthèse décrite ici comble la lacune ci-dessus, la seconde synthèse vise à élargir le champ des méthodes de préparation des acyl-3 α-dithiopyrones.

a. Behringer et Grimm ([2]) ont préparé des α-dithiopyrones en condensant l'acide thioacétique sur des cétones α-acétyléniques. Nous inspirant du travail de ces auteurs, nous avons effectué les réactions suivantes :



La cétone α-acétylénique ([3]) et le dithioacide β-cétonique [([4]), ([5])] réagissent en présence d'acétate de sodium, sous atmosphère d'azote.

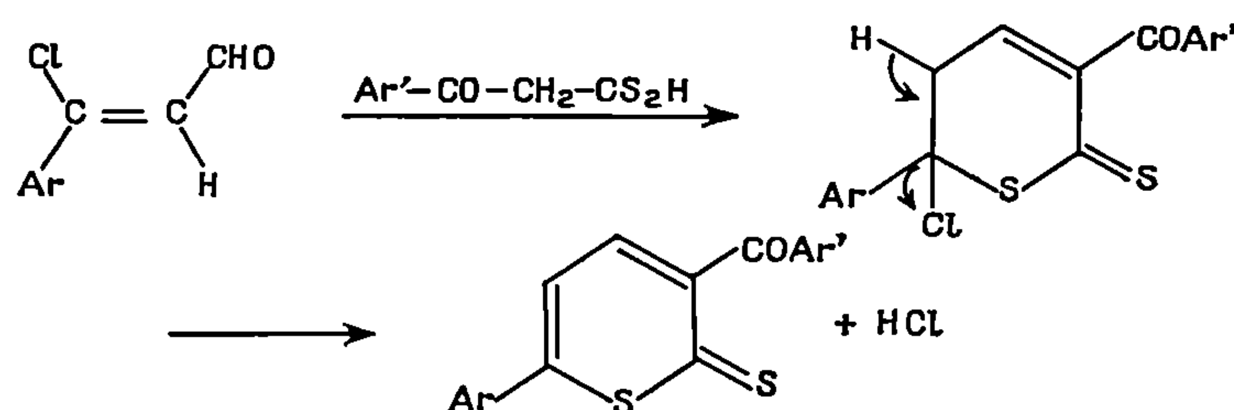
Les essais effectués en utilisant un solvant de réaction (toluène, pyridine, HMPT) n'ont pas été concluants. Les rendements sont faibles : une proportion notable du dithioacide β-cétonique est oxydée en bis-(aroylméthylène)-3.5 trithiolanne-1.2.4.

Les acyl-3 α-dithiopyrones se présentent sous forme de cristaux rouges (tableau I).

Le spectre infrarouge de (II *a*) est identique à celui de la benzoyl-3 diphényl-4.6 thio-1 pyrannethione-2 décrite antérieurement ([6]).

En R. M. N., le groupement méthyle en position 4 se présente sous forme de singulet à $2{,}1\text{-}2{,}2.10^{-6}$. Le singulet correspondant à l'hydrogène en position 5 apparaît à $7{,}2\text{-}7{,}3.10^{-6}$.

b. Molho et Giraud ([7]) ont décrit la condensation des β-chlorovinyl-aldéhydes sur l'acide malonique : l'addition du groupement carboxylique sur la double liaison portant le chlore suivie de l'élimination de ce dernier conduit à la formation d'acides pyrannone-2 carboxyliques-3. Nous avons observé une réaction analogue à partir des dithioacides β-cétoniques :



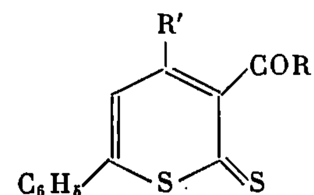
A 200 cm³ de pyridine on ajoute 0,1 mole d'aryl-3 chloro-3 propénal [([8]), ([9]), ([10])] et 0,1 mole de dithioacice β-cétonique. Après chauffage du mélange réactionnel à 80°C, pendant 16 h, on chasse la pyridine et chromatographie le résidu sur alumine. Les premières fractions éluées contiennent le dérivé du trithiolanne, les fractions suivantes rouge sombre renferment les acyl-3 α-dithiopyrones attendues (III) (tableau II).

Le spectre infrarouge de (III *a*) est identique à celui de la benzoyl-3 phényl-6 thio-1 pyrannethione-2 décrite antérieurement ([1]).

Les spectres infrarouges des composés (III) montrent une absorption vers 1640 cm⁻¹ attribuable à la vibration de valence du carbonyle.

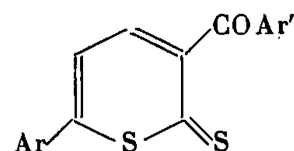
Le spectre de R. M. N. de la *p*-chlorobenzoyl-3 phényl-6 thio-1 pyrannethione-2 comporte un quartet à 7,23 et $7{,}39.10^{-6}$ ($J = 7{,}9$ Hz) correspondant aux deux hydrogènes en 4 et 5.

TABLEAU I.



	R.	R'.	Formule brute.	F (°C), Réf.	Rdt (%).	Analyse. C % calc.	tr.	H % calc.	tr.	S % calc.	tr.
(I *a*).......	CH_3	CH_3	$C_{14}H_{12}OS_2$	89-91	3,7	64,58	64,79	4,64	4,52	24,63	24,47
(I *b*).......	C_6H_5	CH_3	$C_{19}H_{14}OS_2$	148-150	17	70,77	70,96	4,38	4,28	19,89	20,18
(II *a*).......	C_6H_5	C_6H_5	$C_{24}H_{16}OS_2$	205-208 (6)	1,6	—	—	—	—	—	—
(II *b*).......	C_6H_5	*p*-ClC_6H_4	$C_{24}H_{15}ClOS_2$	211-213	8,9	68,80	68,79	3,61	3,70	15,31	14,89

TABLEAU II.



	Ar.	Ar'.	Formule brute.	F (°C). Réf.	Rdt (%).	Analyse. C % calc.	tr.	H % calc.	tr.	S % calc.	tr.
(III *a*).....	C_6H_5	C_6H_5	$C_{18}H_{12}OS_2$	184-186 (1)	14	70,09	69,86	3,92	3,94	20,79	20,95
(III *b*).....	C_6H_5	*p*-Cl C_6H_4	$C_{18}H_{11}ClOS_2$	182	7	63,05	62,98	3,23	3,36	18,80	18,69
(III *c*).....	C_6H_5	*p*-$CH_3C_6H_4$	$C_{19}H_{14}OS_2$	160-162	6	70,77	70,72	4,37	4,24	19,89	19,88
(III *d*).....	*p*-$CH_3C_6H_4$	*p*-Br C_6H_4	$C_{19}H_{13}BrOS_2$	209	20	56,85	56,74	3,26	3,35	15,98	15,82

N. B. — Les positions des signaux en R. M. N. sont indiquées en parties par million par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne ($\delta = 0$).

(*) Séance du 29 septembre 1969.
(1) F. Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 637.
(2) H. Behringer et A. Grimm, *Ann. Chem.*, 682, 1965, p. 188.
(3) Ch. Moureu et R. Delange, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 25, 1901, p. 302.
(4) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1398; 1962, p. 2182, 2187 et 2194.
(5) G. Duguay, J.-P. Biton et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1715.
(6) F. Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus* (à paraître).
(7) D. Molho et M. Giraud, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 260.
(8) W. Ziegenbein et W. Frauke, *Angew. Chem.*, 71, 1959, p. 573.
(9) Y. V. Quang, P. Cadiot et A. Willemart, *Comptes rendus*, 248, série C, 1959, p. 2356.
(10) Y. V. Quang, *Ann. Chim.*, 7, 1962, p. 785.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences de Nantes,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Époxydes de α-méthylènespiranes.* Note (*) de
MM. **Jean-Marie Bessière**, **Henri Christol** et Mlle **Danièle Panse**,
transmise par M. Max Mousseron.

La synthèse d'époxydes de α-méthylènespiranes a été réalisée par action de l'iodure de méthyle et du diméthylsulfoxyde en milieu basique sur les cétones. Ces composés ont été identifiés par spectrographie et par réduction sélective; leur comportement vis-à-vis des réactifs nucléophiles a été étudié.

Les époxydes de α-méthylènespiranes (I) sont difficilement accessibles par les méthodes classiques en raison de l'obtention laborieuse des oléfines de départ. Nous les avons préparés avec des rendements acceptables (55 à 80 %) à partir des cétones correspondantes par action de l'iodure de méthyle et du diméthylsulfoxyde en milieu basique [1].

La purification de ces époxydes est délicate. Elle a été réalisée par chromatographie sur alumine neutre et vérifiée par chromatoplaque et spectrographie; la chromatographie en phase vapeur ne peut être utilisée en raison de la fragilité de ces composés.

Tous les produits (I) présentent en infrarouge les bandes caractéristiques des époxydes terminaux; en R. M. N., les deux protons du méthylène de l'hétérocycle donnent un système AB avec une constante de couplage J_{AB} voisine de 5 Hz. Cette valeur est caractéristique des composés de ce type [2].

Époxyde de méthylène-6 spiro-[4.5] décane (I *a*) : $É_{18}$ 111°; spectre infrarouge (CCl_4, 0,2 M) : 3 045, 1382, 952, 933 et 846 cm^{-1}; spectre de R. M. N. (CCl_4) : système AB (2 H) avec $\delta_A = 2,55.10^{-6}$, $\delta_B = 2,26.10^{-6}$ et $J_{AB} = 4,9$ Hz, massif (16 H) entre 1,33 et $1,67.10^{-6}$ avec un pic important à $1,51.10^{-6}$.

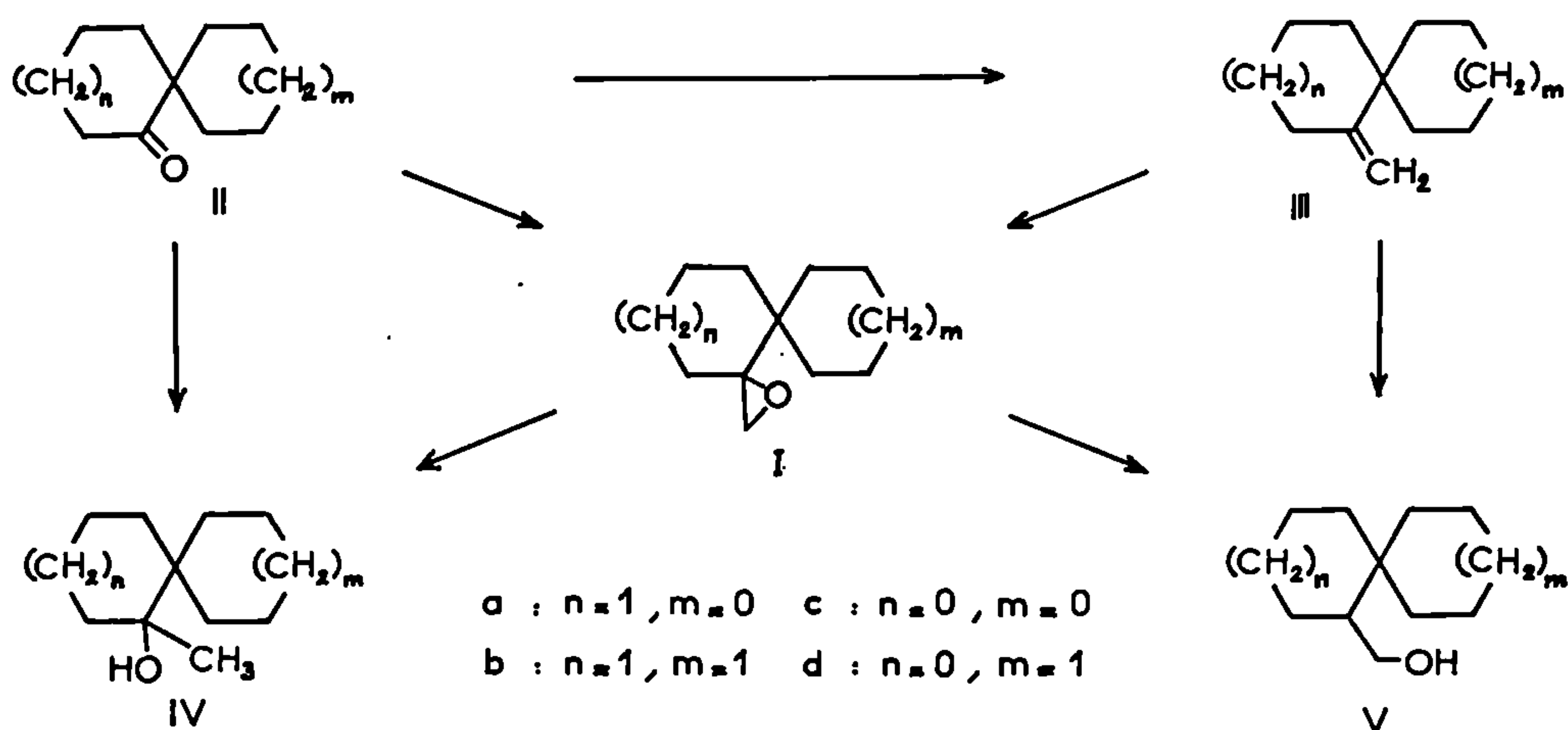
Époxyde de méthylène-1 spiro-[5.5] undécane (I *b*) : $É_{18}$ 125°; spectre infrarouge : 3 050, 1376, 942, 926, 883 et 857 cm^{-1}; spectre de R. M. N. : système AB (2 H) avec $\delta_A = 2,75.10^{-6}$, $\delta_B = 2,18.10^{-6}$ et $J_{AB} = 4,9$ Hz, massif complexe (18 H) entre 1,17 et $1,80.10^{-6}$.

Époxyde de méthylène-1 spiro-[4.4] nonane (I *c*) : spectre infrarouge : 3 031, 1383 et 930 cm^{-1}; spectre de R. M. N. : singulet (2 H) à $2,57.10^{-6}$ et massif entre 1,30 et $1,85.10^{-6}$ avec deux pics principaux à 1,50 et $1,65.10^{-6}$; masse molaire (par ébulliométrie) : calculée 152, trouvée 148.

Époxyde de méthylène-1 spiro-[4.5] décane (I *d*) : spectre infrarouge : 3 035, 1379, 940 et 908 cm^{-1}; spectre de R. M. N. : système AB (2 H) avec $\delta_A = 2,61.10^{-6}$, $\delta_B = 2,48.10^{-6}$ et $J_{AB} = 4,7$ Hz, massif entre 1,00 et $1,84.10^{-6}$ présentant quatre pics principaux à 1,10, 1,25, 1,47 et $1,69.10^{-6}$; masse molaire (par ébulliométrie) : calculée 166, trouvée 163.

Pour prouver la structure de ces composés nous avons réalisé leur synthèse par une autre voie et leur réduction en alcools primaire et tertiaire. L'action de l'acide paranitroperbenzoïque sur les α-méthylènespiranes (III *a*) et (III *b*), obtenus par réaction de Wittig sur les cétones correspondantes [3], conduit bien aux époxydes (I *a*) et (I *b*); cependant, ces époxydes sont souillés par leurs produits d'isomérisation. A partir des oléfines (III *c*) et (III *d*) on ne recueille que ces derniers.

La réduction des époxydes (I *a*) et (I *b*) — moins fragiles et d'accès moins difficile que leurs homologues inférieurs — par l'aluminohydrure de lithium donne les alcools tertiaires attendus, déjà préparés par action



de l'iodure de méthylmagnésium sur les cétones (II) [3]. Par contre, l'hydrogénation catalytique de ces époxydes doit conduire aux alcools primaires [4]; les composés obtenus sont effectivement identiques aux alcools (V *a*) et (V *b*) préparés par hydroboration puis oxydation des oléfines (III) [5]. Ces deux types d'ouverture confirment la nature gemdisubstituée des époxydes (I).

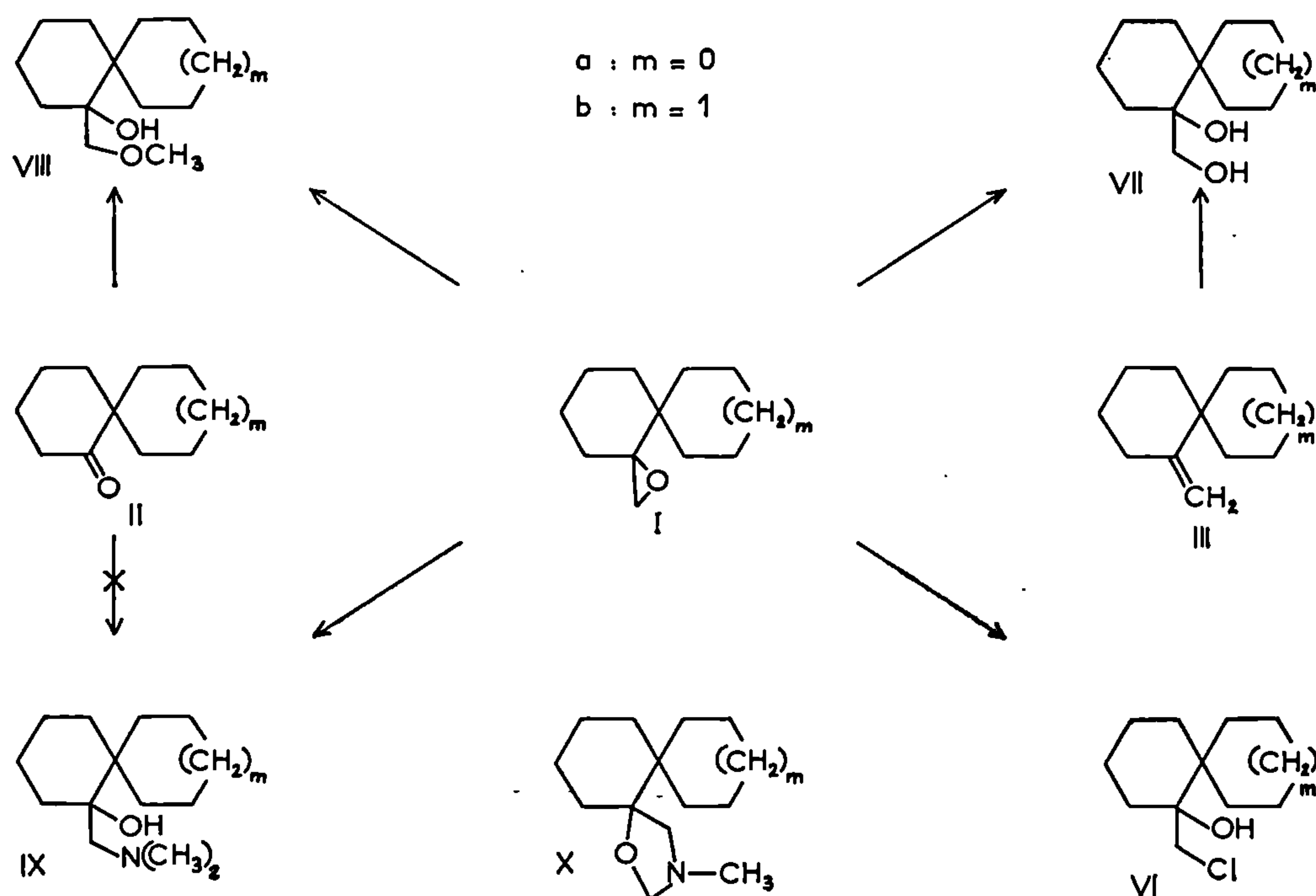
Les caractéristiques spectrographiques des alcools (V) sont les suivantes :

Hydroxyméthyl-6 spiro-[4.5] décane (V *a*) : spectre infrarouge : 3 637 et 1020 cm^{-1}; spectre de R. M. N. (CCl_4) : partie AB d'un système ABX (2H) à $3,54.10^{-6}$ avec $J_{AB} = 10,8$ Hz, $J_{AX} = 3$ Hz et $J_{BX} = 8$ Hz, massif complexe entre 1,10 et $1,90.10^{-6}$ avec deux pics importants à 1,37 et $1,54.10^{-6}$.

Hydroxyméthyl-1 spiro-[5.5] undécane (V *d*) : spectre infrarouge : 3 637, 1034, 1015 et 992 cm^{-1}; spectre de R. M. N. (CCl_4) : partie AB d'un système ABX à $3,58.10^{-6}$ avec $J_{AB} = 10$ Hz, $J_{AX} = 3$ Hz et $J_{BX} = 8$ Hz, massif (19 H) entre 1,00 et $1,80.10^{-6}$ avec un pic important à $1,45.10^{-6}$.

Les époxydes (I) sont très sensibles au milieu acide (les réarrangements auxquels ils donnent lieu sont en cours d'étude); par contre, ils réagissent normalement vis-à-vis des réactifs nucléophiles.

Par action de la soude dans le DMSO aqueux à ébullition ([6]), on isole les diols (VII *a*), F 71° (éther de pétrole-benzène), et (VII *b*) (benzène-alcool), également obtenus par hydroxylation des oléfines (III) au moyen de l'acide osmique.



Le méthylate de sodium conduit aux méthoxyméthylalcools (VIII *a*), F 41° (pentane) et (VIII *b*), F 59° (pentane), synthétisés, d'autre part, par addition du chlorure de méthoxyméthylmagnésium sur les cétones (II) ([7]).

En solution dans l'éther anhydre, le gaz chlorhydrique ouvre les époxydes (I) en chlorhydrines (VI) caractérisées par leurs spectres infrarouge et de R. M. N. Ces composés redonnent les époxydes en milieu basique.

En tube scellé, la N-diméthylamine ouvre ces époxydes en β-aminoalcools (IX *a*) et (IX *b*). Un essai de synthèse de (IX *a*) par diméthylation de l'amine primaire correspondante (issue d'une réduction de la cyanhydrine de la cétone) nous a conduits à l'oxazoline (X) : spectre infrarouge : 2 782, 1375 et 1077 cm^{-1}; spectre de R. M. N. : système AB (2 H)

avec $\delta_A = 2,71.10^{-6}$, $\delta_B = 2,37.10^{-6}$ et $J_{AB} = 9$ Hz, singulet (3 H) à $2,28.10^{-6}$ et singulet (2 H) à $4,11.10^{-6}$; masse molaire (par ébulliométrie) : calculée 209, trouvée 215.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) E. J. Corey et M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 867.
(2) S. Sternhell, *Quart. Rev.*, 23, 1969, p. 236.
(3) H. Christol et R. Vanel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1398.
(4) A. R. Graham, A. F. Millidge et D. P. Young, *J. Chem. Soc.*, 1954, p. 2180.
(5) H. C. Brown et A. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4708.
(6) G. Berti, B. Macchia et P. Macchia, *Tetrahedron Letters*, 1965, p. 3421.
(7) H. Normant et C. Crisan, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 463.

(Laboratoire de Chimie organique,
E.N.S.C.M.,
École Nationale Supérieure de Chimie,
8, rue de l'École-Normale,
34-Montpellier, Hérault.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

HISTOIRE DES SCIENCES. — *La normalisation des aciers spéciaux en France et dans le monde.* Note (*) de M. **Georges Delbart**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'auteur s'est proposé de montrer l'importance actuelle de la normalisation. Il a précisé également la part respective de la recherche, de la technique et de l'économie dans la mise au point des normes d'avant-garde.

Si, comme nous l'avons montré précédemment [(1), (2)], la recherche scientifique joue un rôle important dans la mise au point des normes relatives aux aciers d'usage courant, à plus forte raison intervient-elle dans le cas des aciers spéciaux.

Jusqu'à ces dernières années, les aciers spéciaux n'avaient fait l'objet que de spécifications techniques éditées par les aciéries, les administrations publiques, ainsi que par les grands consommateurs d'aciers tels que la construction automobile et l'aéronautique. Celles-ci étaient disparates, et n'avaient pas la portée internationale indispensable aux industries exportatrices.

La première norme française NF-H-35-551 que nous avons publiée en septembre 1966 indique les compositions chimiques et les propriétés garanties pour plus de 40 aciers qui comportent des pourcentages plus ou moins élevés en éléments d'alliages tels que le silicium, le manganèse, le chrome, le molybdène, le vanadium, etc. Ces aciers ont naturellement été groupés par familles.

Les normes qui existaient dans le monde au moment de la parution de notre travail n'indiquaient que les compositions chimiques garanties et les propriétés mécaniques obtenues sur barreau de référence de petites dimensions. La norme française s'est distinguée de toutes les autres en précisant les propriétés mécaniques susceptibles d'être obtenues sur des barreaux qui atteignent le diamètre de 250 mm. En outre, la trempabilité de la plupart de ces aciers fut indiquée d'après la méthode de Jominy, ce qui n'avait jamais été envisagé antérieurement.

La norme A-36-206 que nous avons fait paraître en 1966 définit cinq nuances d'aciers : une nuance contenant du molybdène, une nuance au

manganèse-molybdène et trois nuances au chrome-molybdène. Si l'on compare les aciers retenus en France avec ceux des autres pays, on s'aperçoit que les deux nuances au molybdène et au chrome-molybdène ont été acceptées unanimement; une troisième nuance à 2,5 % de chrome était également adoptée en Belgique et aux U. S. A. Certains de ces aciers contiennent du vanadium.

Les caractéristiques énoncées sont, d'une part les propriétés à la température ambiante et, d'autre part, celles qui correspondent à la résistance au fluage aux températures élevées, soit, suivant le cas, jusqu'à 400, 450 ou 500°C. Ces indications ont nécessité de très nombreux essais tant à l'Institut de Recherches de la Sidérurgie que dans les laboratoires des usines spécialisées.

Notre nouvelle norme A-36-208, parue en 1966, définit quatre nuances d'aciers fins au carbone et six nuances d'aciers au nickel destinés à la fabrication d'appareils soumis à des pressions élevées et fonctionnant aux basses ou très basses températures. Leur teneur en nickel varie de 0,5 à 9 % selon les températures d'emploi; la résistance au choc sur barreaux entaillés Charpy est indiquée pour les températures comprises entre — 50 et — 196°C, le niveau de résistance garantie variant entre 5 et 6. La norme française accorde ainsi les garanties de résistance au choc les plus élevées.

Les aciers inoxydables ont été définis par trois normes parues en 1968 et 1969. La norme A-35-572 définit les prescriptions connues, en particulier la composition chimique des nuances retenues. La norme A-35-573 donne les propriétés mécaniques des tôles, larges bandes, feuillards et larges plats; A-35-574 donne les propriétés mécaniques des barres et des demi-produits.

La norme A-35-572 définit :

1. 13 nuances d'aciers ferritiques et martensitiques à teneur en chrome comprises entre 13 et 17 % avec ou sans nickel et parfois même avec du cuivre.

2. 20 nuances d'aciers austénitiques et austéno-ferritiques et contenant, outre le chrome, du nickel jusqu'à 12 %, parfois du molybdène jusqu'à 3 %; ces aciers peuvent renfermer des teneurs faibles en éléments spéciaux tels que titane, niobium qui sont jugés nécessaires pour certains emplois particuliers.

Ce qui caractérise cette norme nouvelle, c'est la diminution importante, dans la composition chimique, des écarts admis par rapport aux teneurs moyennes garanties en éléments d'alliages; nos aciéries étant aujourd'hui capables d'élaborer les aciers spéciaux avec une précision de plus en plus grande.

De nombreux autres exemples de réalisations françaises récentes pourraient être citées. Ces normes ont fait l'objet de la publication du premier recueil paru en 1967 et une deuxième édition est prévue au cours de l'année 1969. On devra remarquer que nos spécifications ont très souvent servi de base pour la mise au point des normes internationales.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) G. Delbart, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2049.

(2) G. Delbart, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2237.

(G. D. : 35, *rue de Lorraine,*
78-*Saint-Germain-en-Laye,*
Yvelines.)

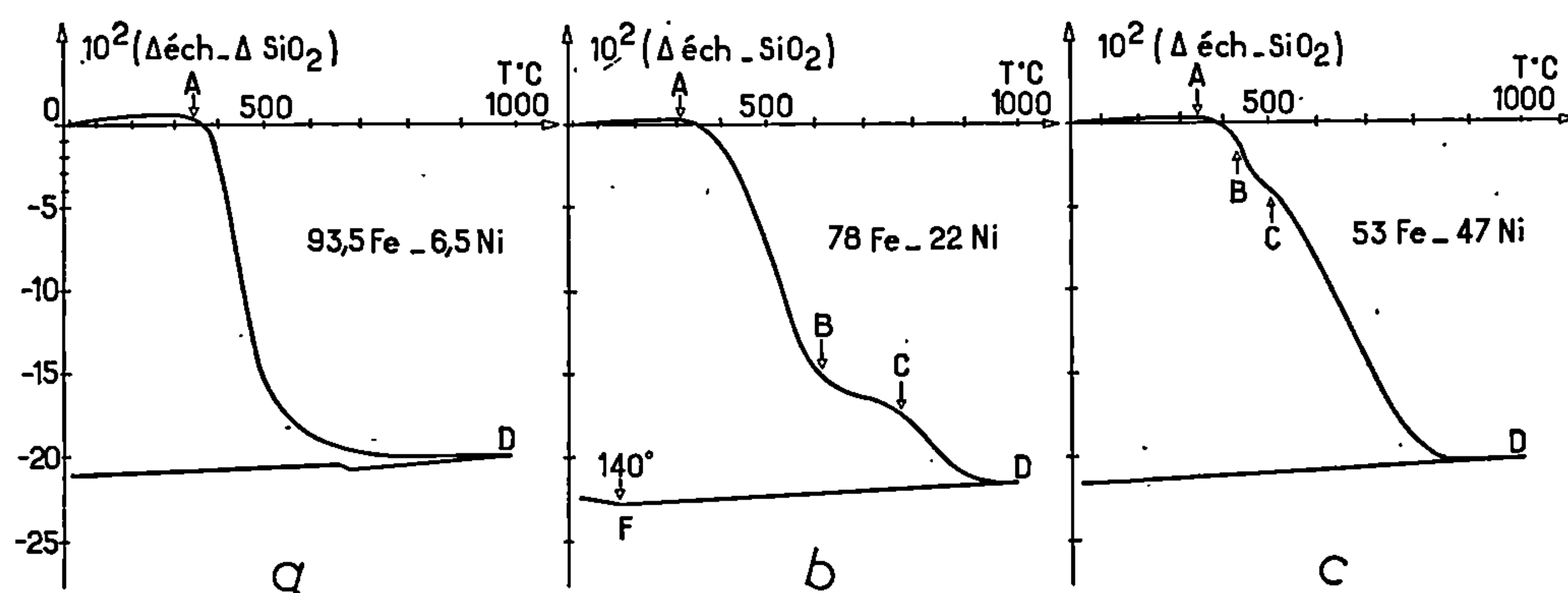
CHIMIE PHYSIQUE. — *Élaboration d'alliages pulvérulents par décomposition en atmosphère d'hydrogène d'oxalates mixtes de fer et de nickel; étude de leurs propriétés physicochimiques et de leur comportement au frittage.* Note (*) de M. **Jean-Louis Dorémieux**, Mlle **Éliane Pichon**, MM. **Pierre Dugleux** et **Georges Cizeron**, présentée par M. Georges Chaudron.

La thermolyse de carboxylates mixtes, effectuée en présence de différents gaz ou sous vide, a fait l'objet de recherches visant à étudier les propriétés magnétiques ou catalytiques des produits formés : oxydes mixtes, alliages. Étant donnée la pluralité des mécanismes élémentaires mis en jeu (1), il est rarement possible d'obtenir une seule substance en ambiance inerte. C'est pourquoi l'élaboration de poudres métalliques doit être réalisée en présence d'une atmosphère réductrice intervenant, soit après thermolyse du sel initial dans un gaz différent ou sous vide [(2), (3), (4), (7)], soit pendant tout le cours de l'évolution (5). Ces dernières conditions ont été choisies pour préparer des alliages pulvérulents et nous avons parallèlement entrepris l'étude cinétique de la décomposition dans l'hydrogène des oxalates mixtes de fer et de nickel (12).

Comme NiC_2O_4, 2 H_2O, les oxalates mixtes Fe-Ni se déshydratent en une seule étape et la température correspondant à la demi-déshydratation est d'autant plus basse que la teneur en fer est plus élevée. Dans tous les cas, la fin de cette réaction est lente et la décomposition commence avant que le départ de l'eau ne soit achevé. Les courbes d'A. T. G. représentant l'avancement réactionnel λ de la décomposition dans H_2 en fonction de la température ont une forme identique à celle caractérisant les oxalates simples : thermogramme sigmoïde dont une portion importante est confondue avec la tangente au point d'inflexion. Lorsque la concentration atomique en nickel [Ni] croît de 0 à 100 %, cette courbe évolue entre les deux thermogrammes extrêmes de façon continue mais non uniforme; une faible teneur en nickel provoque un abaissement important de la température correspondant à une valeur donnée de λ; par contre, au-delà de 10 %, la relation entre cette température et [Ni] est quasi linéaire. L'A. T. D. confirme ces résultats.

A température constante (intervalle 200-300°C), les courbes représentant, en fonction du temps, l'avancement α de la décomposition de l'oxalate de nickel et de l'oxalate mixte [Ni] = 50 % sont semblables. Dans le premier cas, la loi d'Avrami-Erofeev $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$ rend parfaitement compte de la transformation; la cinétique de décomposition dans l'hydrogène est donc la même qu'en ambiance inerte (6). Pour l'oxalate mixte, la même loi s'applique mais avec des valeurs de n différentes et moins de précision.

Quelle que soit la concentration [Ni], le produit obtenu est un alliage pyrophorique. Pour préparer des échantillons de plusieurs dizaines de grammes, les oxalates mixtes sont décomposés à une température θ sous courant d'hydrogène dans un réacteur à lit traversé. Après refroidissement, un gaz inerte est substitué à l'hydrogène, il est ensuite progressivement enrichi en oxygène (0,05 à 1 %) pendant 15 h; les poudres peuvent alors être manipulées à l'air. Bien que dans le cas du fer ou d'un alliage riche en fer la quantité d'oxygène fixé atteigne 2 à 4 % du poids du métal, le diagramme X ne présente jamais de raies attribuables à un oxyde.



Pour θ = 340°C et [Ni] < 17 %, le produit est un alliage monophasé α dont le paramètre est voisin de celui du fer. De 17 à 52 % de nickel, l'alliage obtenu est biphasé : phase α ($a = 2,868$ Å) et phase γ ($a = 3,584$ Å). Pour [Ni] > 52 %, l'alliage est monophasé γ et le paramètre décroît linéairement en fonction de [Ni] de 3,584 à 3,524 Å.

Le fait que l'alliage soit biphasé et que les deux phases en présence aient des compositions constantes et égales aux valeurs limites, semble indiquer que les atomes métalliques peuvent aisément migrer. De tels déplacements sont parfaitement envisageables au moment même où la décomposition de l'oxalate permet l'organisation d'une nouvelle structure : celle de l'alliage qui pourrait ainsi se trouver dans un état très voisin de l'équilibre thermodynamique. Il est par contre exclu que cet équilibre puisse être atteint par simple interdiffusion du fer et du nickel car les vitesses de diffusion de ces atomes sont beaucoup trop faibles aux températures mises en jeu. Nous avons d'ailleurs vérifié que la décomposition sous hydrogène d'un mélange intime des deux oxalates simples conduit, dans des conditions identiques, au mélange des métaux pulvérulents.

Les limites que nous avons déterminées à 340°C entre domaines mono et biphasés sont en bon accord avec celles données par divers auteurs [(7), (8)]. Comme Ananthanarayanan l'indique, la réduction de sels ou d'oxydes mixtes par l'hydrogène, ainsi que d'autres techniques [(9), (10)],

semblent constituer une intéressante méthode pour élaborer des alliages et étudier leurs diagrammes d'équilibres à l'état solide.

La surface spécifique varie, en fonction de [Ni], entre des valeurs (3 à 10 $m^2.g^{-1}$) qui sont compatibles avec la morphologie observée au microscope à balayage : amas de grains ($\sim$ 0,1 μ) plus ou moins frittés. La réactivité vis-à-vis de l'oxygène est très grande, surtout pour les alliages riches en fer. L'action sur l'eau, déjà utilisée pour caractériser des fers pyrophoriques ([11]), montre que les alliages à faible teneur en nickel (monophasés α) présentent une réactivité plus grande que celle du fer obtenu dans des conditions semblables. Celle-ci diminue lorsque [Ni] croît et atteint des valeurs très faibles quand la phase γ subsiste seule.

Sur le plan métallurgique, le principal intérêt de ces poudres d'alliages réside dans leur densification aisée par frittage, ce qui permet de préparer les alliages correspondants sans passer par les procédés conventionnels. Par contre, le même type d'élaboration, réalisé à partir de mélanges des poudres constitutives, est généralement contrecarré par des phénomènes parasites [([13]) à ([17])] (effet Kirkendall) dont le principal inconvénient est d'engendrer des pores, donc d'empêcher une densification satisfaisante.

Des comprimés ont été mis en forme sous 5t/cm² et étudiés par dilatométrie en atmosphère d'hydrogène. La figure donne quelques exemples des résultats obtenus dans le cas des poudres monophasées α ou biphasées (α + γ). D'une façon générale, on constate que l'aptitude au frittage est particulièrement bonne : le retrait débute à basse température (points A) et la densification est presque totalement terminée avec 1000°C; les observations micrographiques montrent également que le nombre de pores résiduels est très faible.

Aucune anomalie n'est observée pour les alliages pulvérulents monophasés α (courbe *a*, *fig.*), ce qui confirme que les poudres de départ sont bien des alliages. Dans le cas des poudres biphasées, le frittage procède en deux étapes (AB puis CD), séparées par un stade intermédiaire caractérisé par une portion de courbe à pente sensiblement plus faible (BC). Lors de la première étape AB, le retrait est principalement lié au frittage des granules α : il est en effet d'autant plus faible que la teneur en nickel est élevée. Les changements de pente observés aux points B correspondent à la transformation de la phase α, initialement présente, en phase γ seule stable à haute température. Les différents points B sont situés à des températures qui s'accordent bien avec celles prévues par le diagramme d'équilibre Fe-Ni ([8]). Le ralentissement du retrait (BC) observé quand l'alliage est devenu entièrement austénitique, est lié aux faibles valeurs des coefficients de diffusion en phase γ (ce processus contrôlant alors l'avancement du frittage). Par contre, à température plus élevée, leur augmentation permet à la densification de redevenir plus rapide, du moins jusqu'au moment où la porosité résiduelle devient très faible (points D).

En dernier lieu, il faut remarquer qu'une transformation martensitique peut se produire au refroidissement lorsque $6 < [Ni] < 30\ \%$ (par exemple point F de la courbe *b*); ce fait permet de souligner la similitude d'évolution structurale des alliages frittés et des alliages classiques de même composition.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

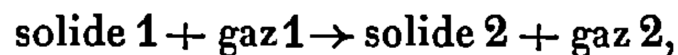
(1) J. L. Dorémieux, *Comptes rendus des Journées d'Études sur les solides finement divisés*, Saclay, septembre 1967, p. 191; Documentation française, Paris, 1969.
(2) F. Eisenkolb et G. Ehrlich, *Monatsber. Deutsch. Akad. Wiss. Berlin*, 1, 1959, p. 12.
(3) G. Rienäcker et H. Rutkowski, *Z. Chem. Dtsch.*, 2, 1962, p. 287.
(4) F. Lihl, *Metall.*, 5, 1951, p. 183.
(5) W. J. Schuele, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 83.
(6) P. W. M. Jacobs et A. R. T. Kureishy, *Proceedings of the IVth International Symposium on the Reactivity of Solids*, Amsterdam, 1960, p. 352.
(7) N. I. Ananthanarayanan, *J. Appl. Phys.*, 38, 1967, p. 1333.
(8) J. I. Goldstein et R. E. Ogilvie, *Trans. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 2083.
(9) P. Lesage-Bourdon et A. Michel, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1675.
(10) R. J. Peavler et N. I. Ananthanarayanan, *Adv. X-Ray*, U. S. A., 7, 1964, p. 117.
(11) J. A. Bonilla Melendez et P. Dugleux, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 869.
(12) P. Brissaud, *D. E. A.*, *Cinétique chimique appliquée*, Paris, 1969.
(13) A. M. Huntz, G. Cizeron et P. Lacombe, *Symp. Int. Mét. Poudres*, Paris, 1964, Éd. *Met. et Corrosion*, 1966, p. 141.
(14) B. Masson, *Thèse de Doctorat 3e cycle*, Paris, 1966.
(15) C. Servant et G. Cizeron, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 64, 1967, p. 865 et *Thèse de Doctorat 3e cycle*, Orsay, 1967.
(16) C. D. Chomski, *Thèse de Doctorat 3e cycle*, Orsay, 1967.
(17) G. Cizeron, *Int. Powd. Met. Conf.*, New-York, 1965; *Modern Developments in Powder Metallurgy*, vol. 1, p. 376, Éd. H. H. Hausner, Plenum Press, New York, 1966; *Thèse de Doctorat ès sciences*, Orsay, 1967.

(Centre de Recherches métallurgiques et chimiques à l'École Nationale Supérieure des Mines de Paris, Laboratoire associé au C. N. R. S., 60, boulevard Saint-Michel, 75-Paris, 6e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur le rôle des observations morphologiques dans l'étude expérimentale des variations des régimes cinétiques dans les systèmes hétérogènes en fonction des facteurs d'action influant sur leur évolution.* Note (*) de M. PIERRE BARRET, présentée par M. Paul Laffitte.

En s'appuyant sur des arguments théoriques basés sur une extension de la notion de régime quasi stationnaire à des systèmes à évolution morphologique complexe, on montre que l'identité des états morphologiques à des degrés d'avancement égaux et leur correspondance par simple changement de l'échelle des temps sont les deux conditions requises pour que leur vitesse obéisse à une loi simple à variables séparées.

Si, dans l'évolution d'un système ouvert tel que :


solide 1 + gaz 1 → solide 2 + gaz 2,

la conversion du solide 1 en solide 2 était réglée par un processus unique en régime stationnaire vrai, c'est-à-dire sans qu'interviennent des extensions ou déplacements de limites rendant en fait le régime quasi stationnaire, la vitesse globale de la transformation à facteurs d'action constants serait elle-même constante :

$$\frac{d\xi}{dt} = k, \quad \text{avec} \quad k = g(\mathrm{T}, \mathrm{P}_i, \ldots, \mathrm{X}_i \ldots), \tag{1}$$

X_i, facteur d'action autre que la température ou la pression partielle d'un gaz.

La courbe d'avancement en fonction du temps serait une droite :

$$\xi = k(t - t_0), \quad t = t_0 \ \text{à} \ \xi = 0 \quad (\text{souvent } t_0 = 0). \tag{2}$$

En dehors de tels cas particuliers, le caractère hétérogène de la transformation se traduit par une expression de la vitesse qui ne diffère de (1) que par l'introduction d'une fonction $f(\xi)$ [(1), (2), (3)] :

$$\frac{d\xi}{dt} = k f(\xi); \tag{3}$$

par intégration, on voit que l'avancement s'exprime sous la forme

$$\xi = \varphi[k(t - t_0)], \tag{4}$$

expression proposée par A. Pacault comme règle phénoménologique [(4), (5)].

A facteurs d'action constants, cette fonction $f(\xi)$ lie la vitesse au degré d'avancement. Alors que celui-ci n'exprime que le taux de conversion global, elle caractérise l'effet sur la vitesse des modifications de frontières (formations, extensions, déplacements) consécutives à l'arrangement dans l'espace de la matière transformée.

On peut donc dire que le processus régulateur aurait une vitesse constante en régime stationnaire, mais que le phénomène cinétique qui retient l'attention : la variation de la vitesse d'évolution du système en fonction

du degré d'avancement ou l'inflexion de la courbe d'avancement en fonction du temps est la manifestation observable de l'existence du régime quasi stationnaire imposé au processus régulateur par l'édification morphologique. L'application de cette conception aux systèmes à édification morphologique complexe dont la description peut être donnée par des modèles du type Prout et Tompkins ou Mampel [(6), (7)] constitue une généralisation de notions très classiques dans le cas de systèmes géométriquement simples, comme les systèmes à couche protectrice d'épaisseur variable où le processus régulateur est la diffusion.

Lorsque l'un des facteurs d'action dont dépend le processus régulateur subit un changement, la présence de la constante k en facteur se traduit par un accroissement relatif de la vitesse à degré d'avancement égal et cet accroissement relatif est le même à toute valeur de ξ. Si, par exemple, la température passe de T_R à T_S, les courbes correspondantes $v = d\xi/dt = F(\xi)$ tirées de l'expérience sont telles que pour toute valeur $\xi_1, \xi_2, \ldots, \xi_i, \ldots,$

$$\frac{v_i^S}{v_i^R} = \frac{k^S}{k^R} \doteq K_R^S \quad (8).$$

Il s'agit donc d'une famille de courbes dans laquelle l'une d'entre elles, telle que S est la transformée de toute autre, telle que R par l'affinité de rapport K_R^S dirigée parallèlement à l'axe des vitesses. Les courbes d'avancement en fonction du temps correspondantes forment une famille jouissant de la même propriété (8) mais de rapport $K_S^R = 1/K_R^S$. Il convient de remarquer que l'on obtiendrait le même rapport K_S^R dans les deux cas en traçant les courbes de lenteur $l = 1/v = dt/d\xi$ en fonction de ξ à la place des courbes de vitesse.

En résumé, lorsque l'évolution d'un système solide-gaz obéit aux lois (3), (4), cela signifie que la variation d'un facteur d'action modifie la vitesse à chaque degré d'avancement dans le même rapport sans apporter le moindre changement au mode d'édification morphologique qui se comporte comme un invariant, le processus régulateur unique, ou paraissant tel, étant soumis au même régime quasi stationnaire.

Le régime cinétique (qualifié de pur du fait de l'unicité réelle ou apparente du processus régulateur) reste identique à lui-même. Au point de vue expérimental, il se caractérise par la comparaison détaillée, à une suite de degrés d'avancement identiques, des états morphologiques des échantillons évoluant avec des valeurs différentes du même facteur d'action. On doit constater à la fois l'identité de ces états morphologiques et leur correspondance dans le temps par simple changement d'échelle.

Mais, si à facteurs d'action constants, plusieurs processus (germination, réactions interfaciales, diffusion) sont associés pour régler l'évolution du système, il est clair que le régime quasi stationnaire imposé à ces processus par l'édification morphologique ne se répercute pas nécessairement de la même façon sur chacun d'eux et qu'ils vont alors contribuer pour leur

propre compte à la variation communiquée à la vitesse. Par exemple la contribution des réactions interfaciales sera affectée par les variations d'aire d'interfaces, mais non par les changements d'épaisseur alors que ceux-ci influeront en plus sur les processus de diffusion par modification des gradients de concentration.

C'est pourquoi la vitesse ne peut plus être représentée par une expression aussi simple que (3) et la contribution respective de chacun des processus doit être évaluée à l'aide d'un modèle tenant compte du type d'état quasi stationnaire (par extension des surfaces, des épaisseurs, etc.) auquel chacun de ces processus est soumis.

Ainsi, dans le cas simple de l'oxydation ou de la sulfuration d'un métal [([9]), ([10])] on aboutit à l'équation connue sous le nom de « loi des lenteurs », de la forme

$$(5)\qquad \frac{dt}{d\xi} = \frac{E'(\xi)}{k_e} + \frac{I'(\xi)}{k_i} + \frac{D'(\xi)}{k_D},$$

$$(6)\qquad t = \frac{E(\xi)}{k_e} + \frac{I(\xi)}{k_i} + \frac{D(\xi)}{k_D},$$

e, réaction interfaciale externe; *i*, réaction interfaciale interne; D, diffusion.

Ces équations correspondent aux équations (3) et (4) écrites sous la forme

$$(7)\qquad t'_\xi = \frac{dt}{d\xi} = \frac{1}{k f(\xi)} = \frac{\Phi'(\xi)}{k},$$

$$(8)\qquad t = \frac{\Phi(\xi)}{k}, \quad \text{où} \quad \Phi(\xi) = \varphi^{-1}(\xi) \quad \text{et} \quad \frac{d\Phi}{d\xi} = \Phi'(\xi).$$

Il est évident qu'en traçant les courbes $dt/d\xi$ en fonction de ξ pour plusieurs valeurs d'un facteur d'action, on fera apparaître deux cas limites où l'une quelconque des courbes S sera la transformée d'une quelconque courbe R dans une affinité de rapport K_S^R :

1° Si deux des constantes peuvent être considérées comme infinies par rapport à la troisième : on est alors ramené au cas précédent.

2° Si la variation du facteur d'action revient à multiplier les trois constantes par un facteur identique :

$$a = e^{-\frac{E_e}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} = e^{-\frac{E_i}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)} = e^{-\frac{E_d}{R}\left(\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right)}$$

et l'on voit que ce n'est possible que si $E_e = E_i = E_d$.

Il est très important d'étudier numériquement quel serait l'écart toléré entre ces trois valeurs pour que les droites construites expérimentalement paraissent incurvées compte tenu de l'incertitude sur les points expérimentaux.

Lorsque ces conditions ne sont pas réalisées, les courbes d'avancement en fonction du temps ou les courbes de vitesse (ou de lenteur) en fonc-

tion de l'avancement ne peuvent plus être transformées en l'une d'elles par affinité, à moins que les processus associés ne soient sensibles qu'aux mêmes modifications de frontières.

Schématiquement l'on pourra distinguer deux cas :

1° Les processus associés ne concernent que la croissance des germes (cas d'une couche protectrice ou d'une couche non protectrice à germination extrêmement rapide).

Expérimentalement, la comparaison de l'arrangement morphologique aux mêmes degrés d'avancement $\xi_1, \ldots, \xi_2, \ldots, \xi_i$ ne doit pas laisser apparaître de notable différence, mais les temps au bout desquels les mêmes degrés d'avancements (taux de conversion global) sont atteints dans deux expériences tels que R et S ne sont plus dans un rapport constant K_R^S. Ce rapport varie avec le degré d'avancement.

2° Les processus associés englobent aussi la germination (cas d'une couche non protectrice avec germination lente). L'observation expérimentale à des degrés d'avancement identiques des échantillons dans des essais tels que R et S doit mettre en évidence des différences nettes d'arrangement morphologique ainsi qu'une variation du rapport K_R^S avec le degré d'avancement.

Mais, si la variation du facteur d'action n'affecte aucun des processus associés ou influe sur tous identiquement, une loi de vitesse simple telle que (3) restera valide et l'observation donnera simultanément l'identité des états morphologiques aux mêmes degrés d'avancement et la correspondance des temps par simple changement d'échelle.

En conclusion, la comparaison des états morphologiques à degrés d'avancement identiques jointe à la vérification de la correspondance des temps par simple changement d'échelle apparaît comme une démarche fondamentale pour déceler et interpréter les variations de régime cinétique dans les transformations solide-gaz.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) P. Barret, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1388.
(2) J. C. Colson, Mme D. Delafosse et P. Barret, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 160.
(3) P. Barret, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1277.
(4) A. Pacault, *Symposium Nobel V*, Stockholm, 1967.
(5) A. Pacault, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 383.
(6) Prout et Tompkins, *Trans. Faraday Soc.*, 40, 1944, p. 488.
(7) Mampel, *Z. Phys. Chem.*, A, 187, 1940, p. 43 et 235.
(8) R. de Hartoulari, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 440.
(9) P. Barret, L. C. Dufour et Mme D. Delafosse, *6th Symposium on Reactivity of solids*, New York, 1968.
(10) P. Barret, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 742.

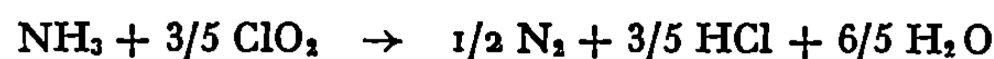
(Laboratoire de Recherche sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, *boulevard Gabriel,* 21-*Dijon, Côte-d'Or.)*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Flammes ammoniac-bioxyde de chlore et ammoniac-bioxyde de chlore-méthane : stabilisation sur brûleur et vitesses de déflagration.* Note (*) de MM. **Jean Combourieu**, **Raymond Moreau** et **Guy Moreau**, présentée par M. Paul Laffitte.

Les flammes NH_3-ClO_2 et NH_3-ClO_2-CH_4 ont été stabilisées sur des brûleurs cylindriques à basse pression, en observant certaines précautions expérimentales. La vitesse normale des flammes NH_3-ClO_2 est constante dans le large domaine de composition étudié, ce qui est un résultat exceptionnel parmi les mélanges combustibles connus. La structure et la vitesse des flammes NH_3-ClO_2-CH_4 montrent que ClO_2 réagit avec CH_4 préférentiellement par rapport à NH_3.

Cette étude fait suite à celles effectuées sur la flamme de décomposition de ClO_2 (1) et sur les flammes ClO_2-CH_4 (2). Ce dernier travail avait montré les propriétés très originales du bioxyde de chlore comme comburant, en comparaison de celles de l'oxygène. Il était également intéressant d'étudier les propriétés comburantes de ClO_2 vis-à-vis d'un combustible tel que NH_3 qui est nettement différent de CH_4 et dont la combustion a été expérimentée avec divers oxydants : O_2, NO, N_2O, ... [(3), (4), (5)]. D'autre part, une autre étude (6) a montré que les flammes ClO_2-CH_4 avaient des propriétés voisines de celles des flammes $HClO_4$-CH_4. Les flammes ClO_2-NH_3 et ClO_2-NH_3-CH_4 devraient donc permettre aussi de mieux comprendre le mécanisme de combustion du perchlorate d'ammonium seul ou avec addition d'un combustible hydrocarboné.

Appareillage. Études préliminaires. — ClO_2 fraîchement préparé et conservé à l'abri de la lumière ne réagit pas à la température ordinaire avec NH_3. Une trace de chlore suffit cependant à initier la réaction. La réaction stœchiométrique s'écrit



$$NH_3 + 3/5\ ClO_2 \rightarrow 1/2\ N_2 + 3/5\ HCl + 6/5\ H_2O$$

en admettant que tout le chlore apparaît finalement sous forme de HCl et non de Cl_2. L'expérience montre qu'il se forme aussi du chlorure d'ammonium et des oxydes d'azote.

Les flammes ont été stabilisées à basse pression sur des brûleurs cylindriques en « pyrex » et dans une enceinte en acier inoxydable et Monel. L'ensemble de l'appareillage a été décrit précédemment (2). Toutefois le piège à azote liquide destiné à retenir les produits condensables avant la pompe à palettes s'est révélé dangereux. En effet, le chlore et l'ammoniac non brûlés donnaient un composé (vraisemblablement NCl_3) qui, lors du réchauffement du piège, explosait violemment. Nous avons remédié à ce danger en piégeant séparément le chlore et l'ammoniac : pour cela NH_3 est absorbé très fortement par des zéolithes acides (ou basiques), préparés par l' « Air liquide ». En outre, des essais préliminaires ont montré que ces tamis moléculaires absorbaient ClO_2, bien qu'en moins grande quantité.

Cl_2, HCl, H_2O, CO_2 sont absorbés en amont des zéolithes par de la chaux sodée. Ces pièges sont changés périodiquement et les tamis régénérés à 400° sous courant d'azote. D'autre part, la formation par la flamme de NH_4Cl solide qui se dépose dans l'enceinte du brûleur, sur les électrodes d'inflammation, et en aval dans les canalisations nécessite un nettoyage très fréquent de l'appareil. Les robinets à pointeau et les flotteurs des rotamètres sont en acier inoxydable dans le cas de l'ammoniac et en verre et « téflon » dans le cas du bioxyde de chlore.

ASPECT DES FLAMMES ET VITESSES DE DÉFLAGRATION. — *Flammes* NH_3-ClO_2. — Ces flammes ont été étudiées sur des brûleurs de 2,83 et 4,05 mm de diamètre intérieur et pour des pressions P de 50 à 100 mm de mercure. A la pression la plus basse et pour 50 à 70 % de ClO_2, la flamme se présente sous la forme d'un cône jaune. En dessous de 50 % apparaît un panache jaune qui enveloppe progressivement tout le cône à partir de sa base. Lorsque P augmente le panache apparaît pour un pourcentage en ClO_2 inférieur à 50 % (42 % pour P = 100 mm de mercure). Les vitesses fondamentales (ou normales) de déflagration V_f ont été déterminées entre 30 et 70 % ClO_2 par la méthode de l'aire totale du cône interne lumineux. V_f est trouvée constante quelle que soit la composition et égale à 250 ± 20 cm/s. Ce résultat est exceptionnel car V_f pour les autres mélanges combustibles connus passe généralement par un maximum pour une composition qui n'est d'ailleurs pas forcément celle du mélange stœchiométrique. Le tableau suivant établit une comparaison entre les valeurs de V_f au maximum pour des mélanges combustibles contenant ClO_2 ou NH_3, pour P = 60 mm de mercure :

Mélange.	V_f max. (cm/s).	Composition au maximum.	Stœchiométrique.
ClO_2-NH_3 (T_0 = 22°C)........	250	Pas de max.	62,5 % NH_3
ClO_2-CH_4 (T_0 = 22°C)........	620	50 % CH_4	38,5 » CH_4
O_2-NH_3 (T_0 = 59,7°C)......	127	53,6 » NH_3	57,1 » NH_3
NO-NH_3 (T_0 = 59,7°C).....	65,5	45 » »	40 » »

Bien que ces résultats ne soient pas tous directement comparables (températures initiales T_0 quelque peu différentes) on remarque que V_f (ClO_2-NH_3) est nettement inférieure à V_f (ClO_2-CH_4), mais supérieure à V_f (O_2-NH_3). L'invariance de V_f (ClO_2-NH_3) avec la composition peut s'expliquer si la température de flamme est elle-même pratiquement invariable. En effet, si l'on admet que l'énergie d'activation globale reste constante dans tout le domaine de concentration étudié, la température de flamme est le facteur essentiel qui peut déterminer la valeur de V_f. L'analyse des gaz brûlés par spectrométrie de masse, qui doit être effectuée, devrait apporter des précisions sur ce point. Enfin V_f est trouvée pratiquement indépendante de P, ce qui impliquerait un ordre global de réaction voisin de 2.

Flammes ClO_2-NH_3-CH_4. — Ces flammes ont été stabilisées pour des pressions de 20 à 60 mm de mercure, en ajoutant des quantités croissantes de NH_3 à une flamme ClO_2-CH_4. Si ClO_2 est en net excès (80 % ClO_2-20 % CH_4) la flamme, bleue au début, devient progressivement jaune lorsqu'on ajoute NH_3. Au contraire, si ClO_2 est en défaut par rapport à CH_4 la flamme reste bleue et seul un plumet jaune rougeâtre apparaît au-dessus du cône pour des pourcentages en NH_3 supérieurs à 30 %. De plus, dans ce dernier cas, on a constaté une formation très importante de NH_4Cl, très supérieure à la quantité formée dans le cas des flammes ClO_2-NH_3. D'autre part, V_f pour ces mélanges ternaires est nettement plus faible que pour les mélanges binaires ClO_2-CH_4 et décroît lorsque le pourcentage en NH_3 croît. On a par exemple les résultats suivants (P = 50 mm de mercure) :

	V_f (cm/s).
(35 % ClO_2–65 % CH_4)	420
80 % (35 % ClO_2–65 % CH_4)–20 % NH_3	390
70 % (35 % ClO_2–65 % CH_4)–30 % NH_3	264
65 % (35 % ClO_2–65 % CH_4)–35 % NH_3	160
(70 % ClO_2–30 % CH_4)	460
80 % (70 % ClO_2–30 % CH_4)–20 % NH_3	292

Ces observations et ces résultats semblent indiquer une réaction préférentielle de ClO_2 avec CH_4 plutôt qu'avec NH_3. Lorsque ClO_2 est en défaut, NH_3 serait seulement décomposé thermiquement ou réagirait avec Cl_2 (ou HCl) pour former NH_4Cl. Si ClO_2 est en excès par rapport à CH_4, il réagirait en partie avec NH_3 mais beaucoup plus lentement qu'avec CH_4.

Une étude spectroscopique et l'analyse des gaz de combustion doivent contribuer à élucider les problèmes posés par ces flammes et que cette première étude a permis de metttre en évidence.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) P. Laffitte, J. Combourieu, I. Hajal, M. Ben Caid et R. Moreau, *XIth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1967, p. 941.

(2) J. Combourieu et R. Moreau, *XIIth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, 1969, p. 1015.

(3) D. G. R. Andrews et P. Gray, *Comb and Flame*, 8, 1964, p. 113.

(4) P. Ausloos et A. Van Tiggelen, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 60, 1951, p. 433.

(5) J. W. Armitage et P. Gray, *Comb. and Flame*, 9, 1965, p. 173.

(6) J. Combourieu, R. Moreau, A. R. Hall et G. S. Pearson, *Comb. and Flame* (à paraître).

(Centre de Recherche sur la Chimie de la Combustion et des Hautes températures, C. N. R. S. et Faculté des Sciences d'Orléans, 45-Orléans-La-Source, Loiret.)

THERMODYNAMIQUE APPLIQUÉE. — *Étude expérimentale de l'enthalpie de l'anorthite synthétique entre* 298 *et* 1950°K. Note (*) de M. **Albert Ferrier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une préparation synthétique de $CaAl_2Si_2O_8$ a été étudiée au moyen d'un calorimètre à chute. Les mesures, dispersées de 4,5 kJ, permettent de formuler l'enthalpie de l'anorthite cristallisée à l'aide de l'expression suivante, entre 298 et 1800°K :

$$H_T - H_{298} = -135,9 + 0,2970\,T + \frac{21,7}{10^6}T^2 + \frac{13\,540}{T} \quad \text{kJ/mole;}$$

l'enthalpie de la préparation vitreuse est représentable de 298 à 1500°K à l'aide de l'expression

$$H_T - H_{298} = -183,0 + 0,3599\,T + \frac{22\,580}{T} \quad \text{kJ/mole,}$$

l'étude de l'état liquide est plus délicate. La chaleur de cristallisation est de 167 kJ/mole à la température de fusion, elle diminue d'environ 30 % de cette valeur entre 1826 et 1500°K.

Certains résultats obtenus sur l'anorthite sont comparés à ceux antérieurement observés sur le diopside.

Conditions d'expérimentation. — L'anorthite, aluminosilicate de chaux, a fait récemment l'objet d'une mesure de sa chaleur de dévitrification à la température ambiante ([1]); la même préparation a été également soumise à des mesures d'enthalpie entre 298 et 1950°K (int. 48). Après avoir séjourné 1 h dans un four, l'échantillon de silicate tombait dans un calorimètre où était mesurée la quantité de chaleur cédée au cours du refroidissement de l'anorthite jusqu'à 298°K. Deux dispositifs ont été utilisés : soit un calorimètre à eau ordinaire, soit un calorimètre anéroïde; le mode opératoire était exactement le même que celui utilisé pour l'étude du diopside ([2]).

La méthode de mesure implique que l'état initial de l'échantillon, dans le four, et l'état final de l'échantillon dans le calorimètre, sont tous les deux parfaitement définis. Cette exigence est satisfaite lorsque l'échantillon est étudié sous sa forme cristallisée, il en est autrement pour l'étude du verre d'anorthite qui commence à cristalliser dans le four dès que la température d'expérimentation est sensiblement supérieure à 1500°K. Enfin, l'étude de l'anorthite liquide par la méthode du calorimètre à chute est délicate, car après son refroidissement dans le calorimètre, ce silicate est généralement vitreux (ceci a été vérifié au microscope en lumière polarisée et confirmé par des mesures de la chaleur de dissolution de quelques échantillons); cependant, certains échantillons subissent un début de dévitrification, plus ou moins visible, et libèrent alors une partie de leur énergie de cristallisation dans le calorimètre, ce qui élargit dissymétriquement la dispersion des résultats; les valeurs les plus probables sont donc, dans ce cas, les valeurs minimales.

RÉSULTATS. — Les 50 mesures prises à l'aide des deux dispositifs sur l'anorthite cristallisée sont homogènes et permettent d'ajuster une courbe par la méthode des moindres carrés avec un écart quadratique moyen de 4,5 kJ. On obtient entre 298 et 1800°K :

$$H_{T\,(\text{cristal})} - H_{298\,(\text{cristal})} = -135,9 + 0,2970\,T + \frac{21,7}{10^6}\,T^2 + \frac{13\,540}{T} \quad \text{kJ/mole.}$$

La dispersion des valeurs expérimentales autour de cette fonction continue est représentée sur la figure 1. Sur cette même figure, les écarts

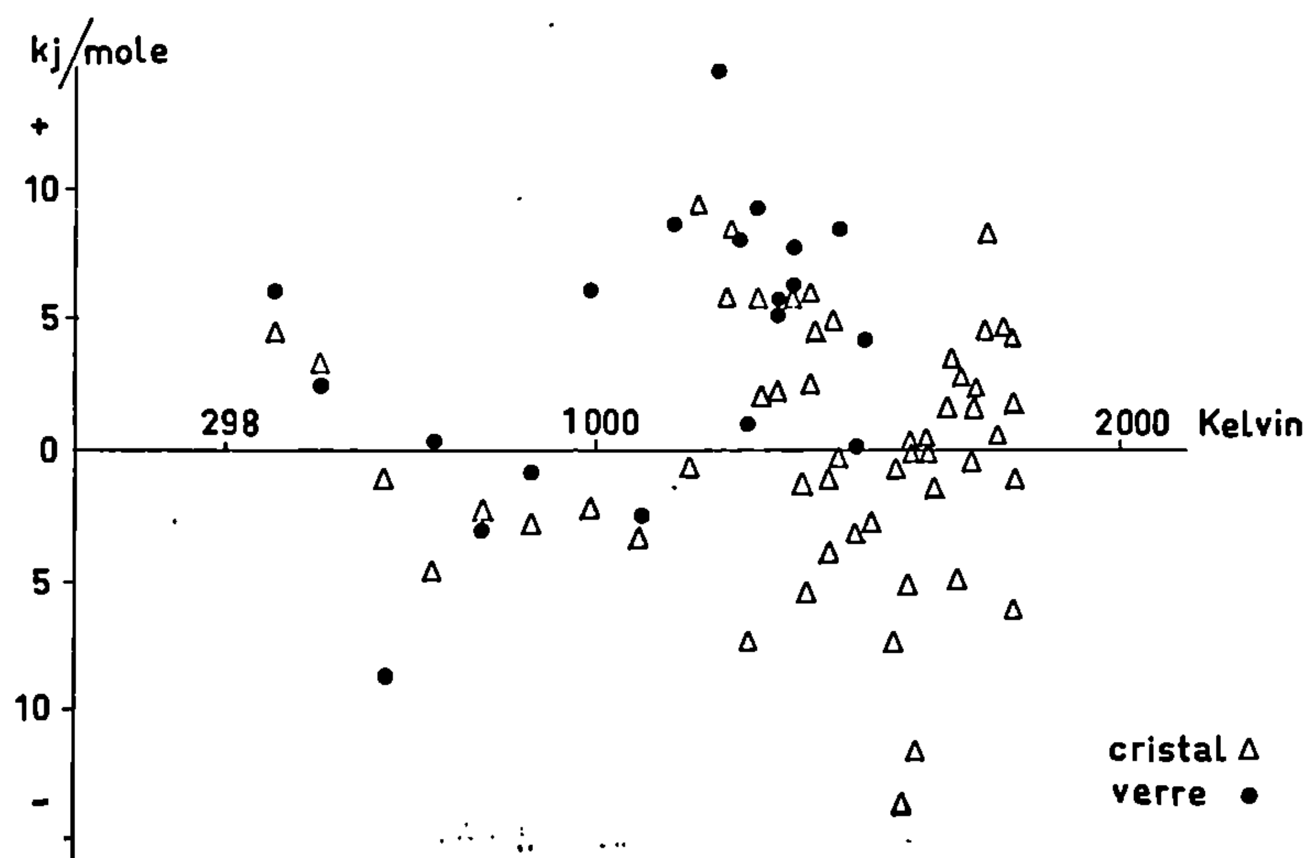


Fig. 1. — Dispersion des valeurs expérimentales.

entre cette fonction et les valeurs expérimentales observées sur le verre d'anorthite sont également portés; on constate que les valeurs d'enthalpie de ce dernier produit ne sont pas distribuées symétriquement dans tout l'intervalle de température étudié. Un meilleur ajustement a été spécialement calculé pour le verre d'anorthite, on obtient, entre 298 et 1500°K, avec un écart quadratique moyen de 5,0 kJ pour 20 mesures :

$$H_{T\,(\text{verre})} - H_{298\,(\text{verre})} = -183,0 + 0,3599\,T + 22\,580/T \quad \text{kJ/mole.}$$

En combinant l'ensemble de toutes les mesures d'enthalpie de la présente étude avec les mesures de la chaleur de dévitrification prises sur le même produit [103 ± 9 kJ/mole] ([1]), nous pouvons exprimer l'enthalpie de l'anorthite par rapport à l'état cristallisé, stable à 298°K, et connaître notamment la chaleur de fusion de ce silicate; l'ensemble de tous les résultats est ainsi présenté sur la figure 2. L'enthalpie de l'anorthite liquide est représentable par une fonction linéaire de la température, entre 1830 et 1950°K

$$H_{T\,(\text{liquide})} - H_{298\,(\text{cristal})} = -125 + 0,426\,T \quad \text{kJ/mole}$$

et la variation d'enthalpie à la fusion est de 167 kJ/mole.

COMMENTAIRES. — Notre valeur expérimentale de la chaleur de cristallisation de l'anorthite en état d'équilibre thermodynamique à sa température de fusion est plus grande que celle proposée par Bowen à l'aide de calculs sur les diagrammes de phases [120 kJ/mole] ([3]), elle est également plus grande que notre valeur expérimentale de la chaleur de cristallisation du verre d'anorthite à 353°K [103 ± 9 kJ/mole]. D'autre part, l'enthalpie du cristal et celle du verre d'anorthite évoluant parallèlement entre l'ambiante et 1500°K, il faut en conclure que l'enthalpie de cristallisation de l'anorthite décroît de 167 à 103 kJ/mole entre la température

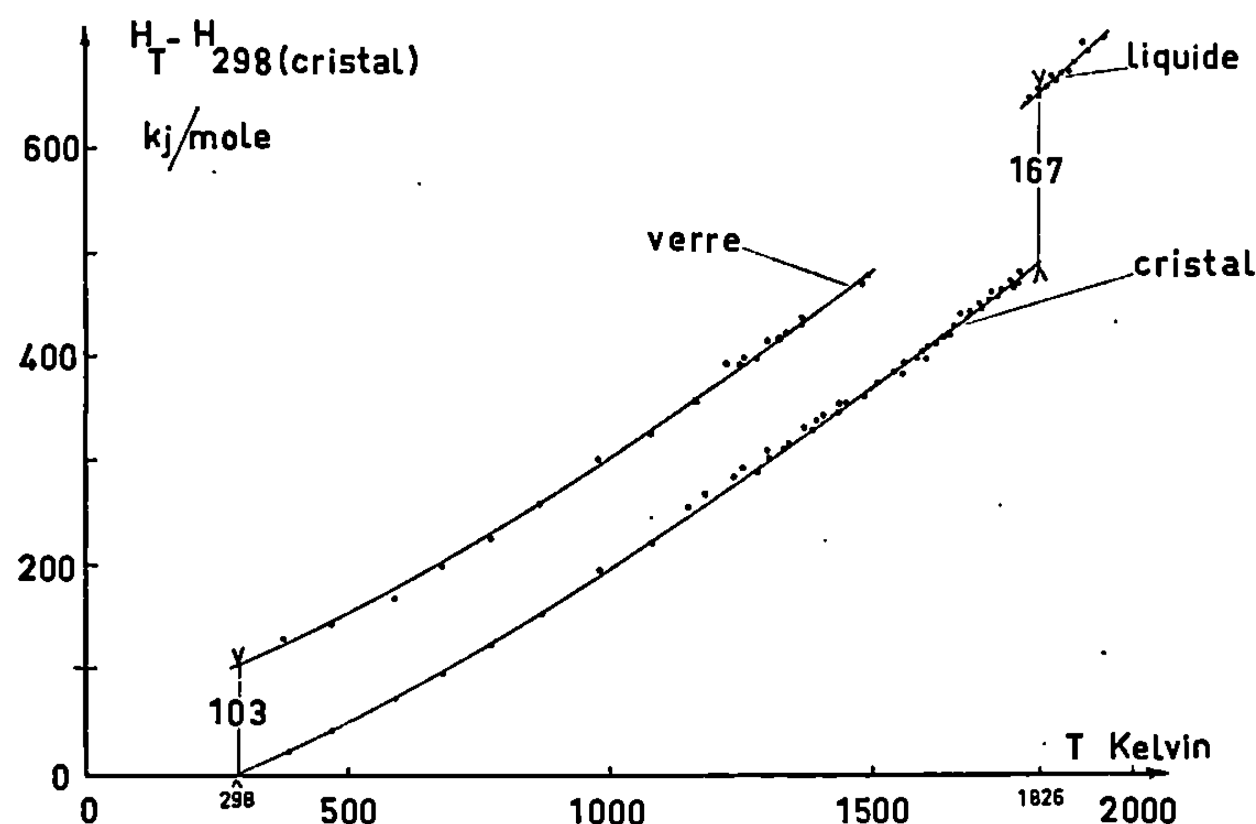


Fig. 2. — Enthalpie de $CaAl_2Si_2O_8$.

de fusion (1826°K) et la température maximale à laquelle le verre peut être étudié (environ 1500°K). Ce phénomène d'une importante diminution de l'enthalpie de cristallisation (de l'ordre de 30 %) dans l'intervalle de température où l'état vitreux est rapidement détruit est analogue à celui que nous avions constaté sur le diopside, $CaMgSi_2O_6$ [128 kJ/mole à 1665°K et 92 kJ/mole à 1100°K] ([4]).

La température de fusion de l'anorthite étant de 1826°K ([5]), la variation d'entropie à la fusion de ce corps est donc de 91 kJ/°K; cette valeur peut être comparée à celle de l'entropie de fusion du diopside [77 kJ/°K] ([2]). Étant donné les incertitudes expérimentales actuelles, ces deux nombres ne sont pas significativement différents bien que, à l'état cristallisé, $CaAl_2Si_2O_8$ soit un tectosilicate (structure tridimensionnelle) et que $CaMgSi_2O_6$ soit un inosilicate (structure en chaînes); seules, des mesures directes de l'enthalpie de fusion permettraient de mettre en évidence avec certitude une éventuelle différence d'entropie de cristallisation entre ces deux produits.

CONCLUSIONS. — Les présents résultats montrent que la diminution d'enthalpie associée à la cristallisation de certains silicates dépend beaucoup de l'état initial choisi : liquide ou vitreux. Ce fait doit être considéré lors de l'établissement des bilans thermiques des processus industriels, car de nombreuses données thermodynamiques concernant la chaleur de fusion des silicates sont, en réalité, déduites de mesures des chaleurs de dévitrification, parfois sur des produits dont l'état vitreux et l'état cristallisé sont incertains.

La précision des mesures d'enthalpie est encore actuellement un peu insuffisante pour établir avec certitude une corrélation entre la structure des silicates et leur énergie de cristallisation.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) A. FERRIER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 185.
(2) A. FERRIER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 101.
(3) N. L. BOWEN, *Amer. J. Sci.*, 4e série, 35, 1913, p. 577.
(4) A. FERRIER, *Berichte der Deutsch. Keram. Gesellsch.* (sous presse).
(5) J. F. SCHAIRER et N. L. BOWEN, *Bull. Soc. Geol. Finlande*, 20, 1947, p. 72.

(*Institut de Recherches
de la Sidérurgie Française,
185, rue Président Roosevelt,
78-Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Comportement du platine dans l'eutectique* LiCl-KCl *liquide et solide sous forte polarisation anodique.* Note de MM. YVON POINTUD, JEAN HLADIK et Mme GENEVIÈVE MORAND, transmise par M. Georges Champetier.

L'oxydation anodique du platine fait apparaître deux pics successifs de passivation au cours du tracé des chronoampèrogrammes. L'influence des ions $O^{=}$, en concentration variable dans l'électrolyte de base, a été étudiée en milieu solide.

Le domaine d'électroactivité de l'eutectique LiCl-KCl liquide est limité anodiquement soit par la décharge des ions chlorures, soit par l'oxydation des électrodes métalliques à des potentiels moins positifs. Laitinen et coll. [1] oxydent Fe^{2+} en Fe^{3+} sur le graphite. Le comportement anodique du platine a été étudié par de nombreux chercheurs. Delarue [2], Hladik [3] et Okada [4] rapportent des courbes courant-potentiel dans l'eutectique pur ou en présence d'ions $O^{=}$ qui présentent un pic de passivation. Takahashi et Amada [5] supposent que la couche passive est formée d'un mélange d'oxydes de platine. Haan et Poorten [6] suggèrent qu'il se forme K_2PtCl_6.

Nous avons étudié l'oxydation anodique du platine pour des potentiels très positifs dans l'eutectique liquide et solide (F 350°C). Le montage utilisé est à trois électrodes : celle de travail est en platine de surface 0,78 mm², l'auxilliaire en graphite d'une surface de plusieurs centimètres carrés. La référence est un fil de platine au contact d'une solution de chlorure de platine (0,1 M) dans l'eutectique LiCl-KCl enfermé dans une mince bulle de verre « Pyrex » assurant la conductivité électrique par échange cationique [3].

OXYDATION EN MILIEU FONDU. — La figure 1 représente des chronoampérogrammes d'oxydation anodique du platine obtenus pour différentes valeurs de la vitesse v de balayage des tensions.

On distingue successivement trois zones de potentiel. La première de 0 à 1 V est caractérisée par la présence du pic de passivation dont les coordonnées sont, selon Asakura et Mukaibo [7], proportionnelles à la racine carrée de la vitesse v. Dans la seconde zone comprise entre 1 et 1,6 V apparaît un deuxième pic très aigu et environ cinq fois plus haut que le précédent. Au-delà d'une vitesse d'un volt minute, le potentiel du maximum se fixe vers 1475 mV et la densité de courant vers 27 mA/mm². Le courant décroît brutalement après ce maximum. Dans la troisième zone (de 1,6 à 5 V) nous observons des oscillations très rapides, d'amplitude souvent notable; ces courants instables ne sont pas reproductibles. On remarque que les oscillations sont d'autant plus nombreuses et importantes que la vitesse de balayage est plus faible.

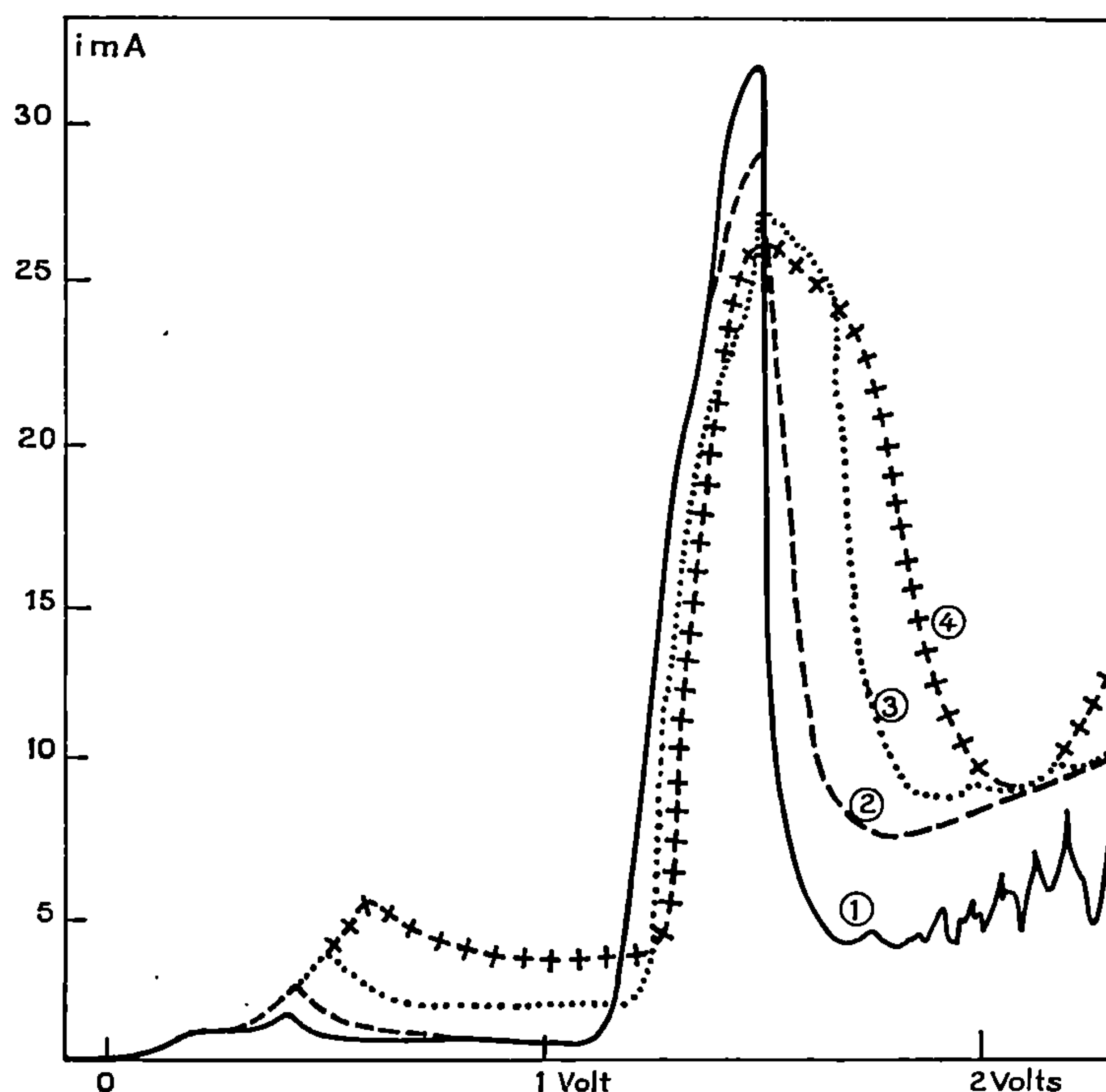


Fig. 1. — Oxydation du platine dans LiCl-KCl, liquide, 510°C.
i en milliampères par millimètre carré.
Courbe 1 : 3 000 mV/mn;
» 2 : 6 000 »
» 3 : 15 000 »
» 4 : 30 000 »

Les chronopotentiogrammes réalisés pour 10, 20, 30 et 40 mA/mm² donnent un palier de potentiel augmentant régulièrement avec la densité de courant de 1200 à 1400 mV. Les quantités d'électricité employées durant les temps de transition sont respectivement 150, 230, 210 et 68 mCi. Les oscillations perturbent grandement le tracé.

Les résultats obtenus en présence d'ions $O^{=}$ sont analogues aux précédents. L'influence de la vitesse est la même, cependant les valeurs des courants et des potentiels augmentent avec la concentration en ions oxydes. On note l'importance des oscillations, le caractère anormalement brusque de la croissance du potentiel et les valeurs très variables des quantités d'électricité utilisées. Les balayages retour ne font pas apparaître des pics analogues à ceux des balayages aller caractéristiques de « l'effet d'anode ». Il semble qu'au-delà de 1 V la décharge de l'ion chlorure a lieu sur la couche passive. L'adhérence de ce gaz sur la surface de l'électrode n'est pas contrôlée. Ceci explique l'existence du deuxième pic de passivation ainsi que l'importance des oscillations et la non reproductibilité des chronopotentiogrammes.

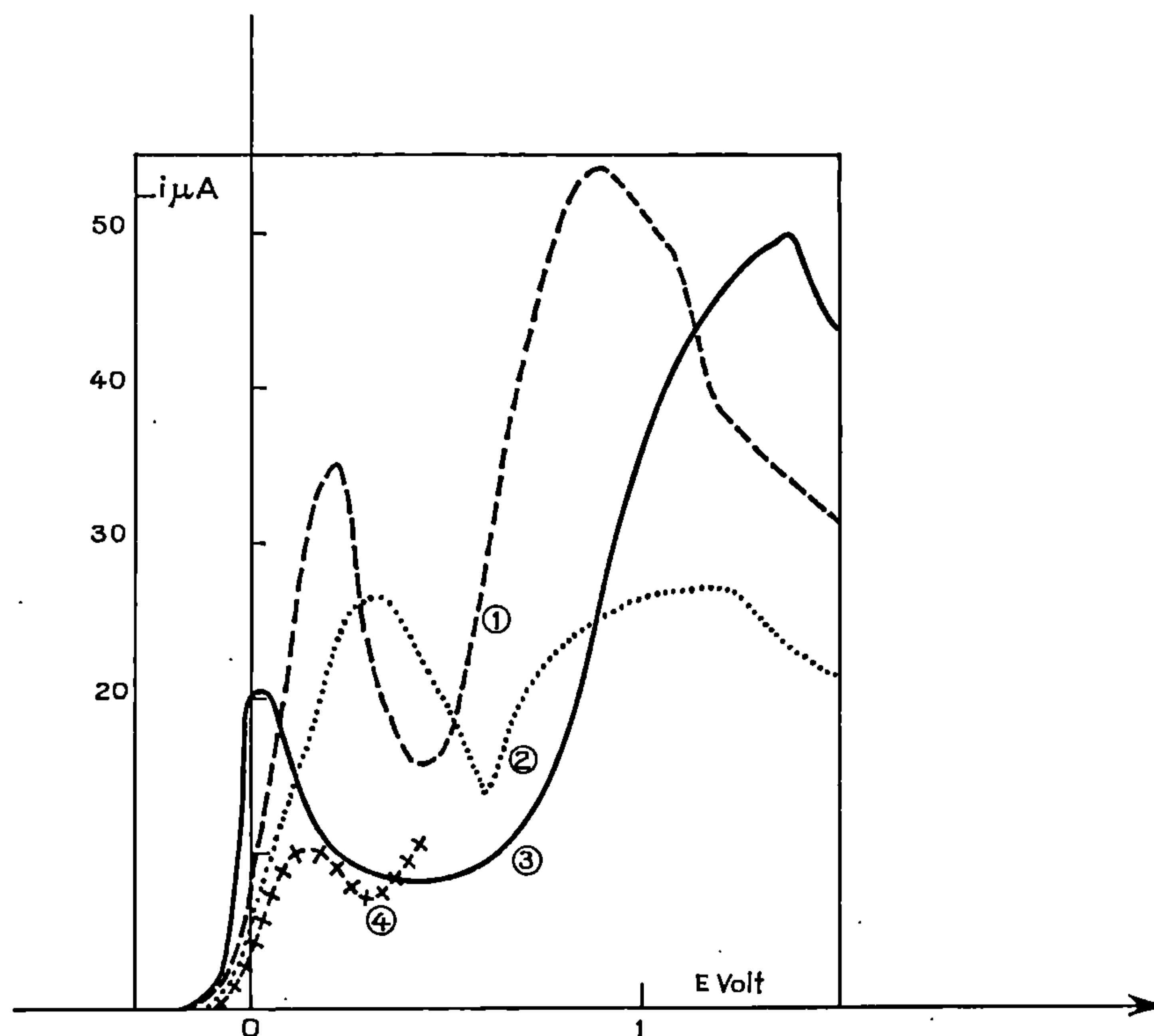


Fig. 2. — Oxydation du platine dans LiCl-KCl solide
à diverses concentrations en BaO :

Courbe 1 : PO = 0,7. 324°C; 300 mV/mm;
» 2 : PO = 0,7. 282 » 300 »
» 3 : PO = 1,5. 306 » 60 »
» 4 : PO = 1 308 » 1200 »

i en microampères par millimètre-carré.

Oxydation en milieu solide. — On a montré précédemment la possibilité d'étendre les techniques électroanalytiques aux électrolytes solides ([8]). Les chronoampérogrammes d'oxydation anodique dans l'eutectique solide présentent entre 100 et 500 mV un palier de longueur variable pour une densité de courant d'environ 0,5 μA. Certains de ceux-ci sont précédés d'un pic peu élevé à 200 mV analogue à celui obtenu en milieu liquide. Par suite de l'importance de la chute ohmique dans ce milieu, le deuxième pic correspondant au dégagement du chlore est déplacé vers les potentiels très positifs. Sa position est variable du fait de la variation de la résistance entre les électrodes de travail et de référence entre plusieurs expériences. Ce pic se situe vers 4 V environ et présente un maximum très aplati. La présence d'ions $O^=$ entraîne de nombreuses modifications (*fig.* 2). La hauteur du premier pic, toujours présent dans ces conditions, croît avec la concentration en ions $O^=$. Il semble que ce soit la décharge de ces ions et la formation consécutive d'oxyde de platine insoluble qui soit

responsable de la première passivation. Le second pic est ramené à des potentiels moins positifs que dans le solvant pur (1 à 2 V). La question se pose de savoir s'il est dû à la décharge des ions chlorures. La surtension du chlore peut être inférieure sur une électrode passivée à celle sur une électrode non passivée. Bien que la hauteur des pics soit variable, on vérifie, pour les grandes concentrations en ions $O^{=}$, que le sommet s'élève avec la concentration. Au-delà de 2 V le courant est non reproductible et il est difficile d'essayer de déceler la présence du pic de décharge des ions chlorures obtenus dans le solvant pur.

(*) Séance du 16 juillet 1969.

(1) H. A. LAITINEN et W. J. PANKEY, *J. Electrochem. Soc.*, 81, 1959, p. 1053.
(2) C. DELARUE, *J. Electroanal. Chem.*, 1, 1959-1960, p. 13.
(3) J. HLADIK, *Thèse Doctorat ès sciences*, Université de Paris, 1966.
(4) S. OKADA, M. KAWANA et T. MASHINO, *Z. Electrochem.*, 62, 1958, p. 437.
(5) M. TAKAHASHI et Y. AMADA, *Denki Kagaka*, 32, 1964, p. 140.
(6) A. HAAN et H. V. VAN DE POORTEN, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5462.
(7) S. ASAKURA et T. MUKAIBO, *Electrochim. Acta*, 13, 1958, p. 881.
(8) G. MORAND et J. HLADIK, *Electrochimie des sels fondus*, Masson, Paris, 1969.

(Laboratoire de Physique générale,
Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Mécanisme du durcissement structural des aciers inoxydables* 18-8 *de pureté élevée.* Note (*) de Mme **Danièle Colin**, MM. **Manuel da Cunha Belo**, **Jean Montuelle** et **Georges Chaudron**, Membre de l'Académie.

Les auteurs montrent que quatre phénomènes contribuent essentiellement à l'évolution des propriétés mécaniques au cours du revenu à température moyenne (350-550°C) des aciers inoxydables martensitiques de pureté très élevée et de composition 18 % Cr, 8 % Ni. D'une part, l'amélioration des valeurs de la charge de rupture, de la limite élastique et de la dureté peut être associée à la création d'un état ordonné de la martensite et à la formation de la phase σ (FeCr); d'autre part, l'accroissement de l'allongement de rupture est en relation avec l'élimination des dislocations de la martensite et la formation d'austénite de réversion.

Dans des Notes précédentes [(1), (2)], nous avions indiqué que les aciers inoxydables de composition 18-8 (74 % Fe, 18 % Cr, 8 % Ni), de haute pureté, présentent à la température ambiante une structure entièrement martensitique. En effet, pour ces alliages, austénitiques à température élevée, la transformation martensitique spontanée se produit au cours du refroidissement dès 120°C environ. Ceci constitue la différence fondamentale, au point de vue structural, entre les aciers 18-8 de haute pureté et les alliages industriels correspondants. Nous rappellerons que la martensite des alliages purs est susceptible de durcir par traitement de revenu à une température voisine de 450°C et la charge de rupture de ces aciers peut alors atteindre 130 hbars. Ce phénomène est d'autant plus intéressant qu'il s'accompagne d'une amélioration de la ductilité (2).

Nous avons poursuivi l'étude du durcissement de ces alliages en examinant en détail les diverses modifications structurales qui interviennent au cours des traitements thermiques de revenu. La microscopie électronique en transmission et la technique de diffraction électronique indiquent que la phase obtenue après recuit dans le domaine austénitique (30 mn à 1050°C) et refroidissement est formée de fines aiguilles de martensite (*fig.* 1 *a*), de structure cubique centrée, à très forte densité de dislocations. La dureté initiale de cette phase, qui est de 260 Vickers, croît à partir d'une température de revenu de 250°C et atteint son maximum à 450°C. C'est ainsi que, pour une durée de revenu de 480 h à cette température, la dureté de l'acier est de 370 Vickers. A l'état durci, l'apparition de taches de surstructure sur les diagrammes de diffraction électronique (*fig.* 2 *a* et *b*) révèle la création d'ordre au sein de la martensite. En outre, le dépouillement de ces mêmes diagrammes permet d'identifier la phase intermétallique σ (Fe-Cr), de structure quadratique, partiellement cohérente avec la matrice martensitique (les paramètres *a* de la phase σ et de la martensite sont dans un rapport simple voisin de 3). Il se forme simul-

tanément au cours du revenu une certaine quantité d'austénite de réversion, stable, que l'on observe sur les micrographies électroniques aux limites des plages martensitiques très perfectionnées (*fig.* 1 *b*). Dans le cas particulier d'un revenu de quelques centaines d'heures à 450°C, la proportion d'austénite formée, évaluée approximativement par diffraction des rayons X, est comprise entre 15 et 20 %. L'apparition de l'austénite de réversion aux limites des plages de martensite semble confirmer le modèle de cisaillement proposé par certains auteurs ([3]) pour la transformation martensitique de ce type d'acier. Selon ce modèle, les aiguilles de martensite, cubique centrée α, sont limitées par des plaquettes de martensite hexagonale ε qui constitueraient des sites préférentiels pour la formation de l'austénite de réversion, par transformation inverse.

Quand l'alliage atteint son maximum de dureté à 450°C, après revenu prolongé, le perfectionnement de la martensite, la formation d'austénite de réversion, la création d'ordre et la précipitation sont observables simultanément; remarquons que les deux premiers mécanismes permettent de rendre compte de l'amélioration de la ductilité de l'acier à l'état durci par rapport à celle de l'acier recuit.

Pour des températures de revenu supérieures à 450°C, on observe une chute rapide de la dureté (*fig.* 3). On pourrait penser que la cause principale de cet adoucissement réside dans l'accroissement de la quantité d'austénite de réversion formée ([4]). En réalité, ce facteur ne nous semble pas prépondérant puisque deux traitements de revenu appropriés (par exemple 200 h à 450°C et 16 h à 550°C) conduisent à des alliages caractérisés par des quantités d'austénite identiques et des duretés cependant très différentes : 360 unités Vickers dans le cas du revenu à 450°C et 240 dans le cas du revenu à 550°C. La disparition de l'état ordonné associée à l'évolution de la phase σ pourrait rendre compte en grande partie de la chute de dureté observée lorsque la température de revenu croît. En effet, dans l'état revenu à 550°C, l'alliage est de nouveau désordonné et la phase σ se manifeste plus nettement que pour les traitements à 450°C.

Enfin, à partir de 600°C, l'alliage se trouve en phase austénitique homogène et le refroidissement conduit à nouveau à la transformation martensitique totale.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

Fig. 1. — Micrographies électroniques en transmission.

(*a*) Structure de l'acier 18.8 de haute pureté recuit 30 mn à 1050°C.

(*b*) Structure de l'acier recuit puis revenu 770 h à 450°C. Noter la présence de plages foncées d'austénite de réversion aux limites des aiguilles de martensite.

Fig. 2. — Diagramme de diffraction électronique [plan $(1\bar{1}0)$] sur acier 18.8 revenu 16 h à 450°C. Mise en évidence de la surstructure et de la phase σ.

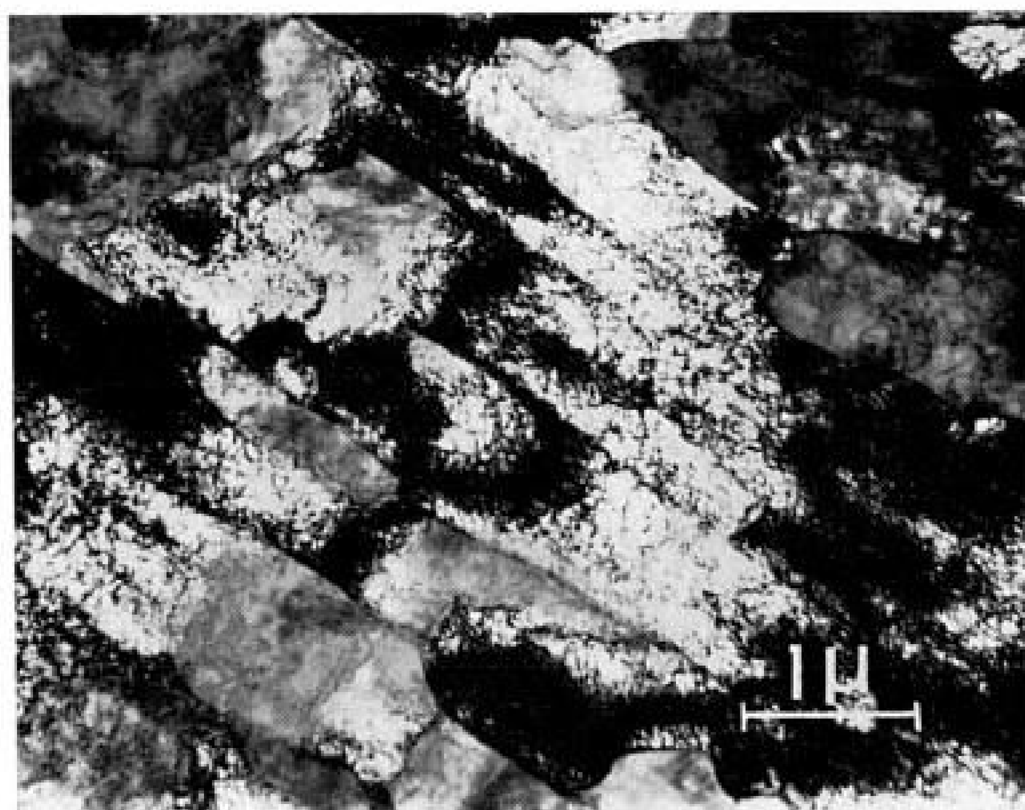


Fig. 1 *a*.

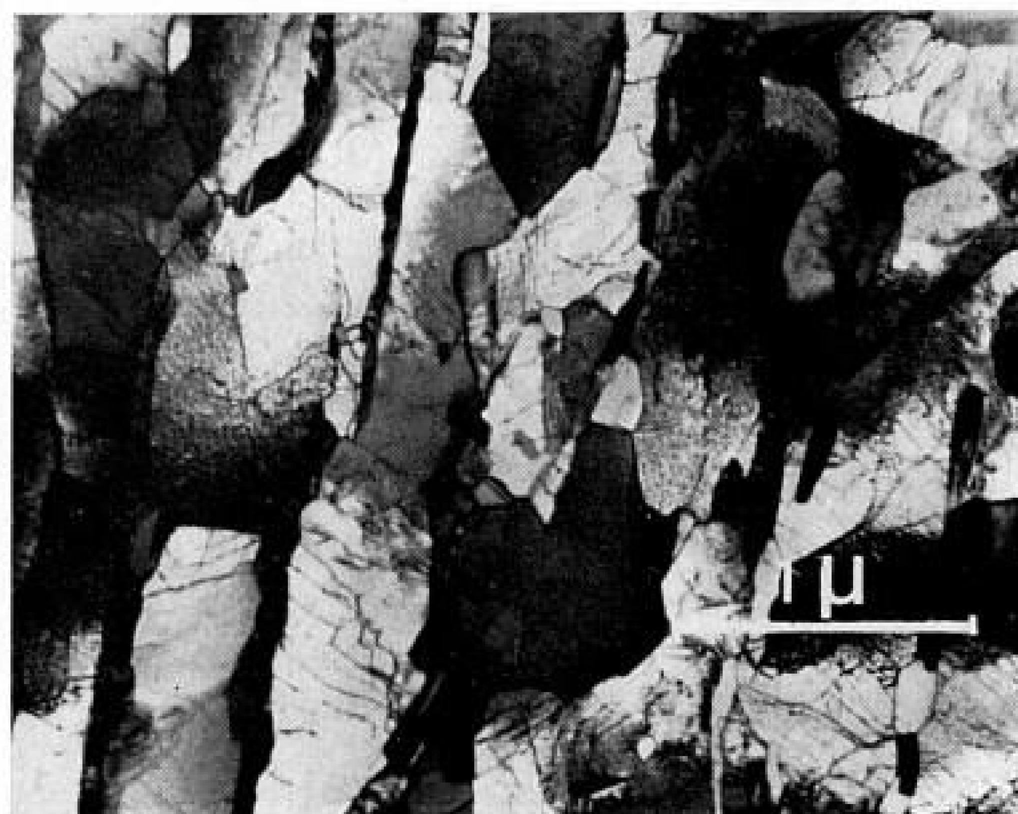


Fig. 1 *b*.

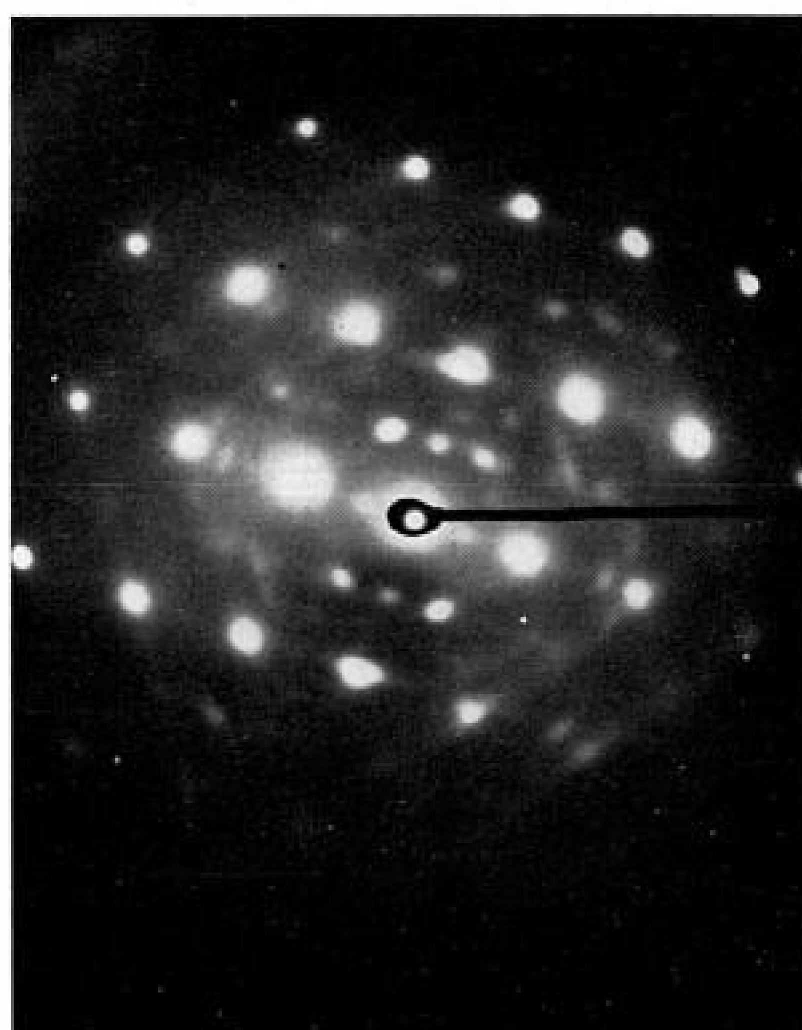


Fig. 2 *a*.

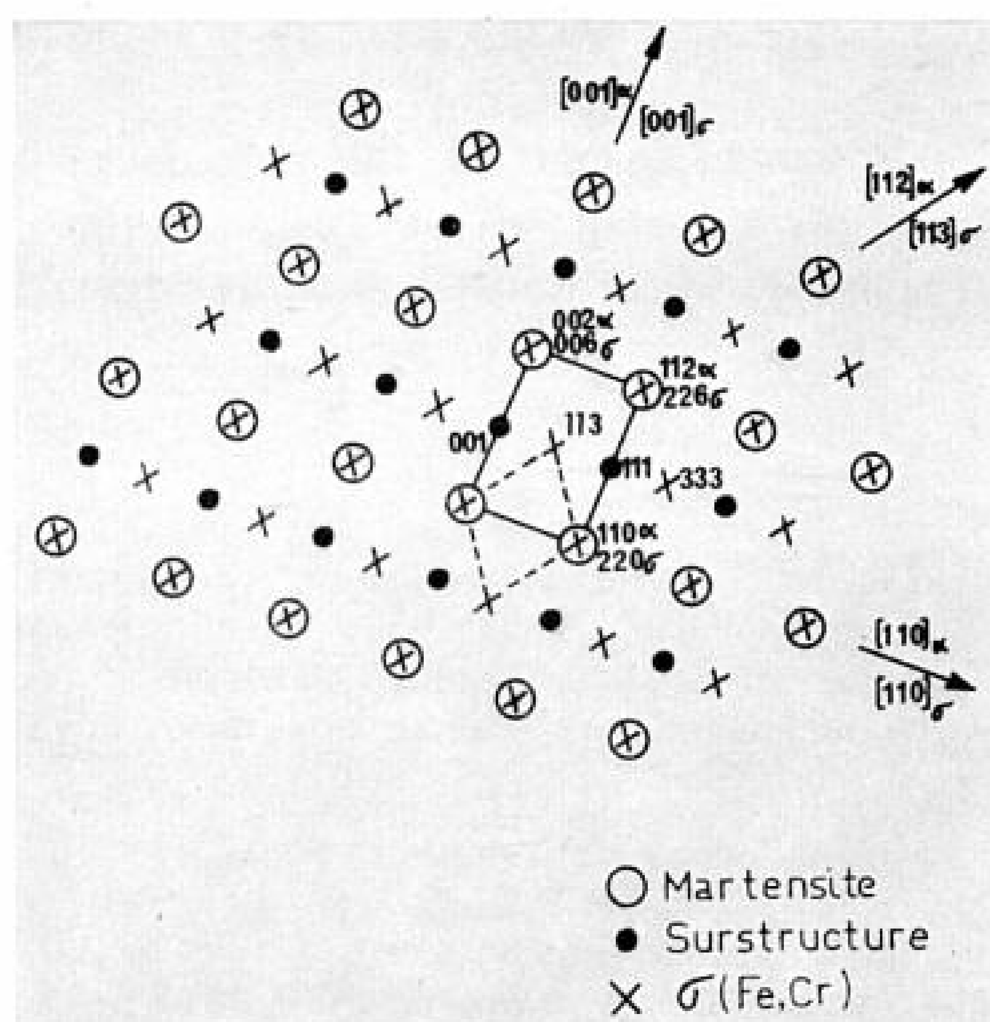


Fig. 2 *b*.

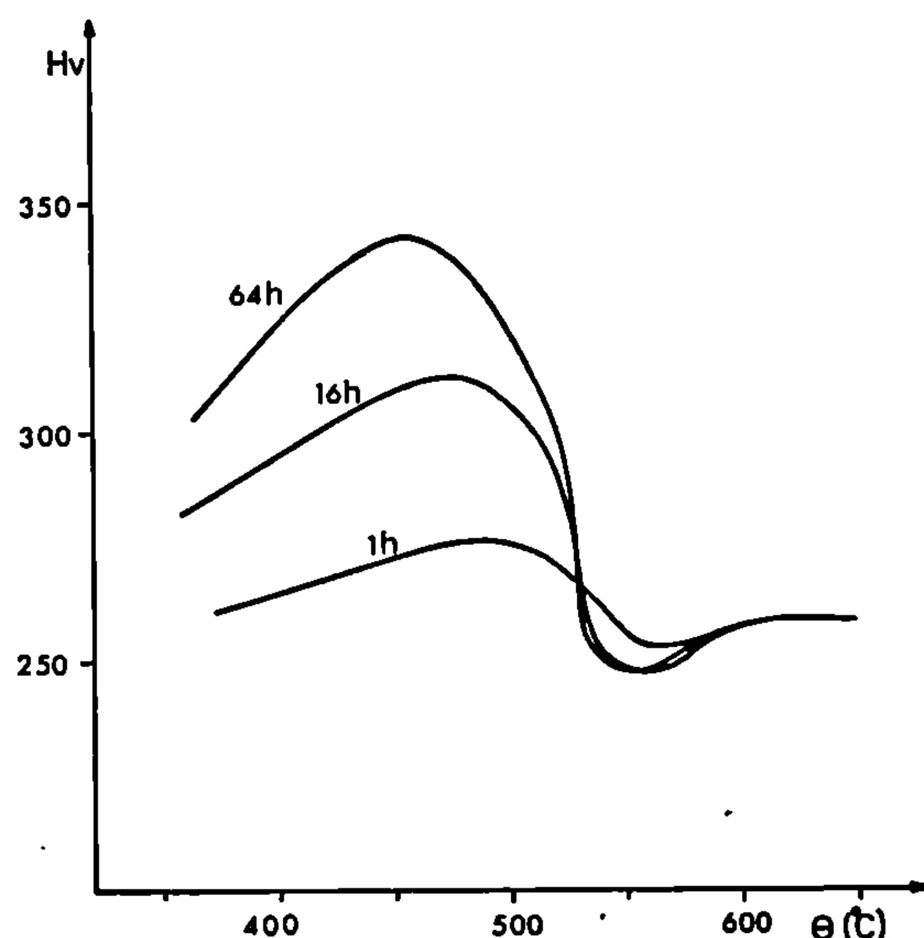


Fig. 3. — Courbes isochrones représentant l'évolution de la dureté en fonction de la température de revenu (état initial du métal : recuit 30 mn à 1050°C).

En conclusion, le durcissement structural des aciers inoxydables 18-8 de haute pureté atteint sa valeur maximale pour des revenus à des températures voisines de 450°C quand la phase σ se forme dans une matrice martensitique ordonnée.

Nous nous proposons d'indiquer prochainement les conséquences de cette évolution structurale sur le comportement de ces aciers vis-à-vis de la corrosion, en particulier de la corrosion sous tension et de la fragilisation par l'hydrogène.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) J. MONTUELLE et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 155.

(2) M. CUNHA BELO, J. MONTUELLE et G. CHAUDRON, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 5085.

(3) R. REED, *Acta Met.*, 10, 1963, p. 865.

(4) On remarquera que par revenu à 550°C, la dureté de l'alliage passe par une valeur minimale inférieure à celle qui caractérise l'état recuit; ceci ne peut s'expliquer que par la formation d'austénite de réversion.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
du C.N.R.S.,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur une particulière sensibilité à l'hydrogène d'alliages niobium-molybdène.* Note (*) de Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des alliages niobium-molybdène en différentes proportions ont été préparés par fusion sous vide. Le simple fait de mettre certains de ces alliages sous atmosphère d'hydrogène à la température ordinaire provoque leur effritement. Ce phénomène se produit dans un domaine restreint de composition de l'alliage compris entre 60 et 75 % en niobium.

Différents alliages niobium-molybdène ont été préparés par fusion sous un vide de 5.10^{-6} mm de mercure en nacelle métallique refroidie. Les teneurs en niobium étaient les suivantes en pour-cent en poids : 0,43, 60, 66, 71, 75, 97 et 100 %.

Après refroidissement sous vide, un courant d'hydrogène pur est envoyé dans l'enceinte. On constate alors que les alliages à 66 et 71 % de niobium se délitent. Des particules sont projetées dans la nacelle à une distance pouvant atteindre 20 cm. Au bout d'un quart d'heure environ, le lingotin de 6 g est réduit en poudre. Simultanément, on observe une absorption d'hydrogène. Lorsque la pression d'hydrogène diminue, l'activité de la décomposition se ralentit. Si l'on fait remonter la pression d'hydrogène à 76 cm de mercure, la désagrégation reprend à grande vitesse.

Les alliages qui ont une teneur en niobium inférieure à 66 % ou supérieure à 71 % ne subissent aucune altération visible, de même que les métaux purs.

Il semble que l'état de surface de l'alliage susceptible de se déliter joue un rôle important sur l'apparition du phénomène. En effet, lorsque l'alliage est mis à l'air entre son élaboration et la mise sous hydrogène, la réaction vive ne se produit pas. Il suffit alors de chauffer l'échantillon sous vide de manière à éliminer la couche d'oxyde. Après retour à la température ordinaire, la mise sous atmosphère d'hydrogène entraîne l'effritement du lingot.

Le diagramme Nb-Mo est un fuseau ([1]). Aucun composé défini ne se forme et, *a priori*, on peut se demander pourquoi cette composition particulière (autour de 66 % Nb, 33 % Mo) peut avoir un comportement spécial vis-à-vis de l'hydrogène. On peut rapprocher ce fait du comportement particulier de l'alliage Pd-Ag à 25 % Ag qui permet d'obtenir une diffusion d'hydrogène plus importante qu'avec le palladium seul et qui a une bien meilleure tenue aux cycles de température. Or, de même, le diagramme Pd-Ag est un fuseau qui ne permet pas de s'attendre à l'existence d'une composition particulière ([2]).

L'étude aux rayons X par diagrammes de poudre ([3]) a montré que les cristallites formés lors de la désagrégation de l'alliage sont constitués par

de l'hydrure cubique centré de paramètre $a = 3,33$ Å. L'hydrogénation a entraîné une très grande variation par rapport au paramètre de la solution solide de départ qui est 3,24 Å.

Nous nous proposons de poursuivre ce travail, en particulier par l'étude approfondie du diagramme Nb-Mo, qui ne permet pas actuellement d'interpréter les phénomènes observés.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) D. A. Prokoshkin et E. V. Vasil'eva, *Alloys of niobium*, Oldbourne Press, London, p. 233.

(2) Hansen, *Constitution of binary alloys*, p. 41.

(3) Les diagrammes ont été réalisés en collaboration avec Mme Monique Perez y Jorba.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymères conducteurs organiques filmogènes à base de polyanilines.* Note (*) de MM. **Denis Labarre** et **Marcel Jozefowicz**, présentée par M. Georges Champetier.

Des polymères organiques conducteurs filmogènes ont pu être préparés par greffage de polyanilines sur des films de polyparaaminostyrène. La conductivité électronique est élevée et varie avec l'état acide-base des échantillons qui sont, par ailleurs, dotés de bonnes propriétés plastiques.

1. Introduction. — Les polyanilines, produits de polycondensation oxydante de l'aniline, sont des polymères dotés de conductivité électronique élevée, variable selon l'état physicochimique des échantillons [(1) à (10)].

Ces matériaux se présentent sous forme de poudres microcristallines, insolubles dans les solvants usuels, se décomposant avant fusion.

En vue d'obtenir des matériaux polymériques dotés de conductivités élevées et de comportements mécaniques analogues aux comportements plastiques habituels des composés macromoléculaires, nous avons effectué le greffage des polyanilines sur un polymère filmogène support : le polyparaaminostyrène (PPAS).

2. Préparation du paraaminostyrène (PAS). — Le PAS a été préparé par déshydratation de l'alcool paraaminophényléthylique primaire (« Eastman ») en solution dans le dioxanne, par action de la potasse fondue, selon le procédé décrit par Petit et Lumbroso (11).

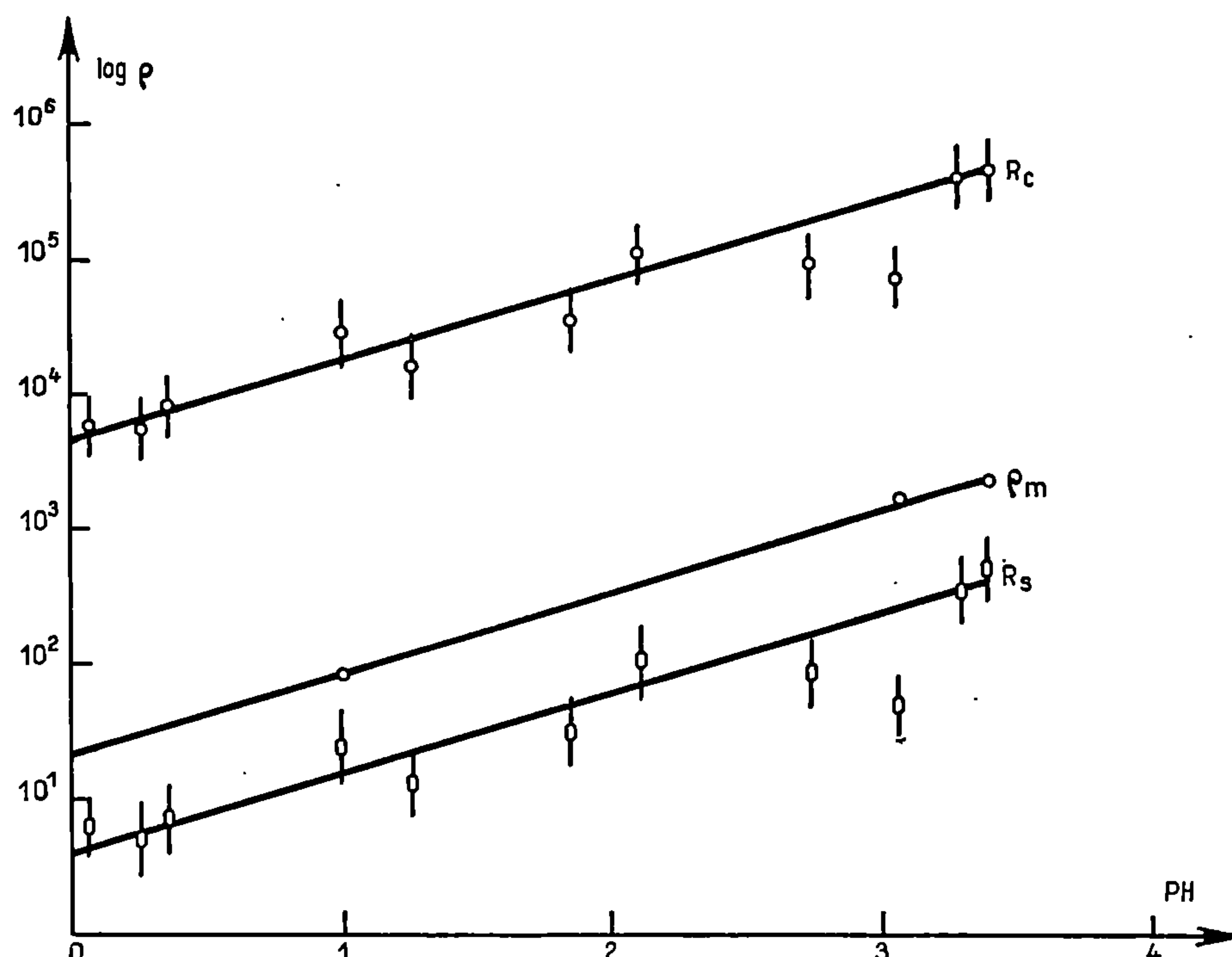
3. Préparation du PPAS. — La polymérisation radicalaire du PAS est effectuée à 50°C, selon le mode opératoire décrit par Wahl (12), en présence de 2.2'-azo-bis-isobutyronitrile utilisé comme initiateur, en ampoules scellées sous vide poussé de 10^{-3} à 10^{-4} Torr. La masse moléculaire moyenne en poids du PPAS obtenu est de 40 000.

4. Greffage des polyanilines sur PPAS. — Les polyanilines (PA) sont greffées sur des films de PPAS de 10 μ d'épaisseur environ, déposés sur des lames porte-objets de microscope.

Le film préalablement gonflé par une solution acide de sulfate d'anilinium en excès, est oxydé par une solution de persulfate d'ammonium dans des conditions identiques à celles utilisées pour la préparation des polyanilines [(1), (5)]. On obtient ainsi un film de polymère greffé PPAS-PA, dont le taux de greffage de PA est de 4 %, ce qui correspondrait environ à un greffon de PA en moyenne par chaîne de PPAS. Ces films, insolubles dans les solvants usuels, sont dotés de bonnes propriétés plastiques : par frittage sous pression à froid, ils permettent d'obtenir des disques homogènes de bonne tenue mécanique.

5. Conductivité du polymère greffé PPAS-PA. — La conductivité électronique des échantillons de PPAS-PA est élevée : pour un échantillon d'états acide-base et d'hydratation définis par les conditions d'obtention :

— pH des solutions aqueuses sulfuriques en équilibre d'échange d'ions H^+ avec le polymère, égal à o,



R_c, résistance au carré en Ω $\left(R_c = \frac{Rl}{L}\right)$; ρ_m, résistivité en Ω.cm; R_s, résistivité « spécifique » en Ω.cm $\left(R_s = \frac{RP}{L^2 d}\right)$ (R, résistance de l'échantillon; P, poids de l'échantillon; *d*, densité de l'échantillon; L, longueur de l'échantillon; *l*, largeur de l'échantillon).

— degré hygrométrique à 25°C des atmosphères en équilibre d'échange de vapeur d'eau avec le polymère, égal à 32 %,

la résistance au carré, à 25°C, déterminée par une méthode à quatre pointes ([13]) est égale à $5.10^3\ \Omega$. La conductivité des échantillons varie avec l'état acide-base du polymère défini par le pH des solutions en équilibre d'échange d'ions avec le polymère (*fig.*).

6. Conclusion. — La comparaison des valeurs de conductivité (tableau) des PA, du PPAS, du sulfate de polyparaaminostyrénium, du sulfate de polyparaaminostyrénium réticulé par oxydation et du copolymère greffé

PPAS-PA montre que nous avons pu obtenir, par greffage d'un polymère support plastique isolant, des matériaux macromoléculaires dotés à la fois d'une conductivité électronique élevée, et de bonnes propriétés mécaniques.

TABLEAU.

Polymère.	pH équilibrage.	Humidité relative (%).	Résistivité à 25°C (Ω.cm).	Nature conductivité.
Polyaniline	0	32	9.10^{-2}	électronique
PPAS	–	32	$>10^{15}$	–
Sulfate PPAS	0	32	$\#10^{6}$	ionique
Sulfate réticulé	0	32	$\#10^{6}$	ionique
Greffé PPAS-PA	0	32	20	électronique

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) P. CONSTANTINI, G. BELORGEY, M. JOZEFOWICZ et R. BUVET, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 6421.
(2) L. T. YU, J. PETIT, M. JOZEFOWICZ, G. BELORGEY et R. BUVET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 5026.
(3) M. JOZEFOWICZ, G. BELORGEY, L. T. YU et R. BUVET, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 6367.
(4) M. F. COMBAREL, G. BELORGEY, M. JOZEFOWICZ, L. T. YU et R. BUVET, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 459.
(5) F. CRISTOFINI, R. DE SURVILLE, M. JOZEFOWICZ, L. T. YU et R. BUVET, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 206.
(6) M. JOZEFOWICZ et L. T. YU, *Rev. gén. Élect.*, 75, 1966, p. 1008.
(7) L. T. YU et M. JOZEFOWICZ, *Rev. gén. Élect.*, 75, 1966, p. 1014.
(8) L. T. YU, S. BORREDON, M. JOZEFOWICZ et R. BUVET, *J. Polym. Sci.*, Part C, 16, 1967, p. 2931.
(9) M. JOZEFOWICZ, L. T. YU, G. BELORGEY et R. BUVET, *J. Polym. Sci.*, Part C, 16, 1967, p. 2943.
(10) R. DE SURVILLE, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1967.
(11) J. PETIT et R. LUMBROSO, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1541.
(12) PH. WAHL, *Thèse*, Strasbourg, 1962.
(13) J. H. LUPINSKI, K. D. KOPPLE et J. J. HERTZ, *J. Polym. Sci.*, Part C, 16, 1967, p. 1561.

(Faculté des Sciences,
boulevard des Aiguillettes,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude des équilibres d'extractions de quelques terres rares à partir de nitrates alcalins fondus.* Note (*) de MM. **Olivier Vittori** et **Maurice Porthault**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étudié les équilibres de distribution de quelques terres rares entre l'eutectique $LiNO_3$-KNO_3 et des polyphényles inertes contenant un agent d'extraction dérivé de la phosphine : l'oxyde de tri-*n*-octylphosphine. Ils ont montré l'évolution de l'espèce extraite en fonction du numéro atomique et se sont intéressés au calcul des constantes d'équilibre d'extraction K. Ils proposent dans ce but une méthode de vérification et de justification des résultats acquis par l'étude du coefficient de distribution D en fonction de la concentration L en agent d'extraction libre : $D = KL^{-n}$ ([6]).

Faisant suite à nos précédents articles [([1]), ([2])], nous présentons ici l'étude d'un agent analogue, l'oxyde de tri-*n*-octylphosphine, et la possibilité d'obtenir la valeur des constantes d'équilibre par la seule connaissance des quantités de métal extrait et d'agent utilisé. Nous avons utilisé

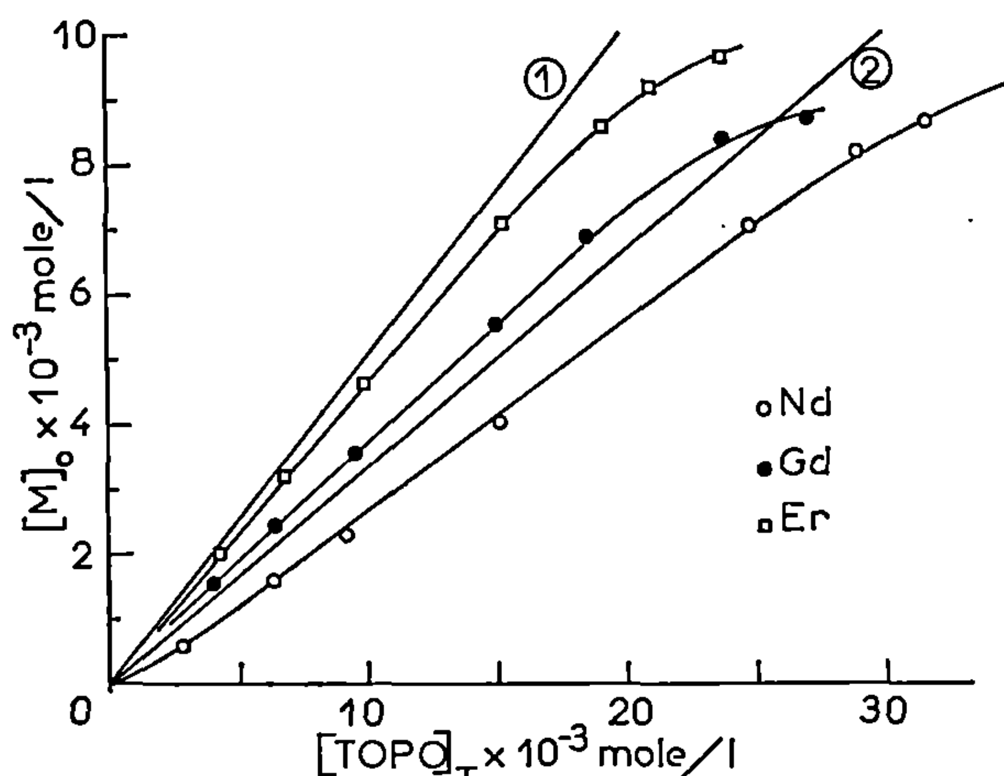


Fig. 1. — Courbes expérimentales d'extraction $[L_T] = f(\alpha)$.
Les droites (1) et (2) figurent l'extraction maximale possible pour :
(1) $n = 2$; (2) $n = 3$.

le même système de distribution [([3]), ([4]), ([5])] et l'avons appliqué au néodyme, au gadolinium et à l'erbium dont les différences de numéro atomique laissent envisager des comportements différents.

L'évolution des partages a été suivie par dosage à l'EDTA sur les deux phases traitées par l'eau ([6]). Les courbes d'extraction (*fig.* 1) montrent les différences présentées et la figure 2 les variations du coefficient de distribution D en fonction de la concentration en agent libre : $[L_l]$. Les valeurs extrapolées de K, constante d'équilibre, sont données au tableau final.

Cependant, nous avons voulu utiliser les propriétés des courbes d'extraction $[L_T]_0 = f[M]_0$); ($[L_T]_0$, concentration totale en agent L en phase organique; $[M]_0$, concentration en métal extrait en phase organique).

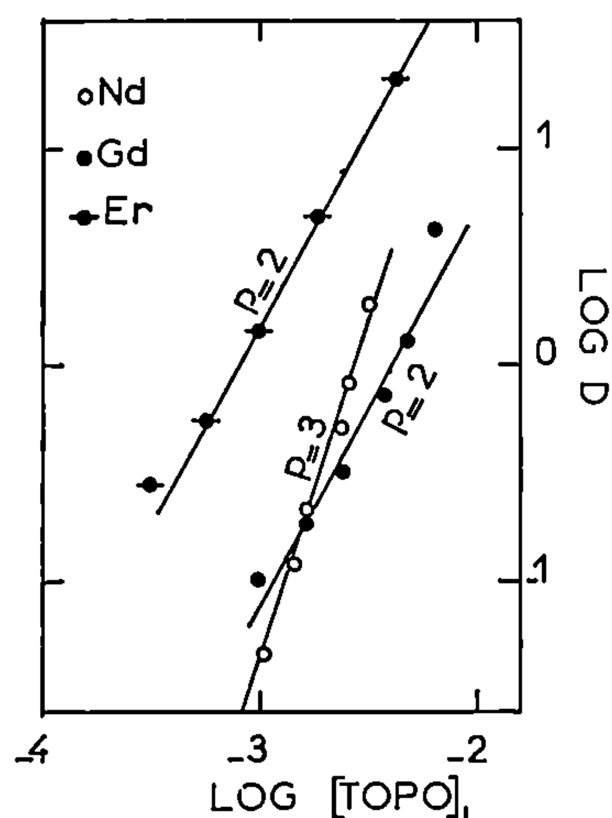


Fig. 2.

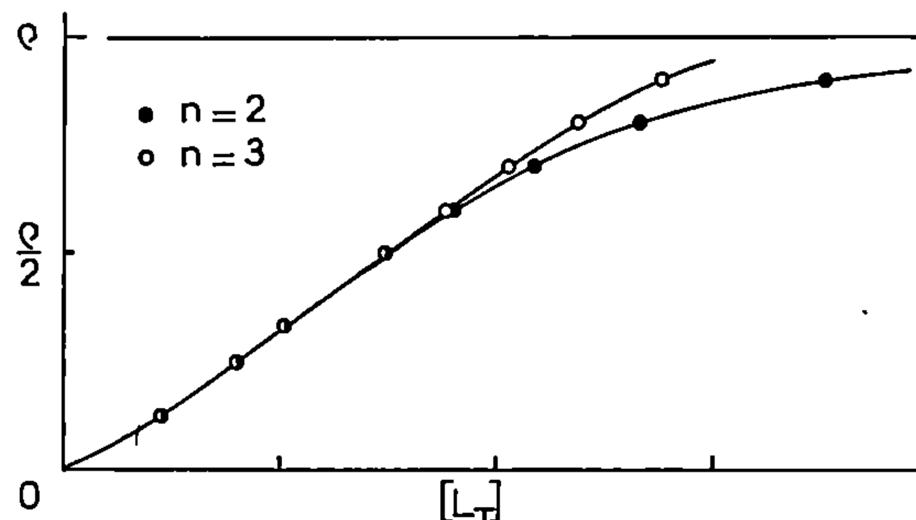
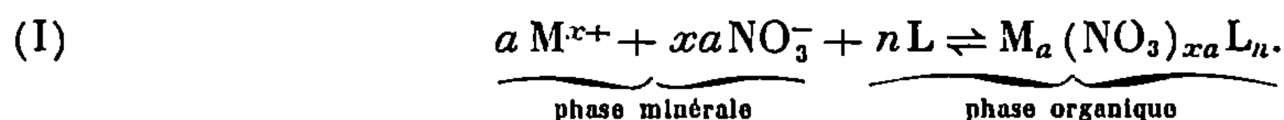


Fig. 3.

Fig. 2. — Variations des coefficients de distribution D en fonction de $[\text{TOPO}]_{\text{libre}}$.

Fig. 3. — Courbes théoriques des cas où $n = 2$ et $n = 3$ passant par un même point $\alpha = \rho/4$, $[L_T] = [L_T]_{\rho/4}$.

Décrivons l'équilibre



(I) $$\underbrace{a\,M^{x+} + xa\,NO_3^-}_{\text{phase minérale}} + \underbrace{n\,L \rightleftharpoons M_a(NO_3)_{xa}L_n}_{\text{phase organique}}.$$

Il vient

$$K = \frac{[M_a(NO_3)_{xa}L_n]_0}{[M]_{\min}[L_l]_0^n}.$$

Posant

$$\rho = [M]_0 + \frac{V_{\min}}{V_0}[M]_{\min} \quad (V_0 \text{ et } V_{\min};\ \text{volumes des phases}) \qquad \text{et} \qquad \alpha = [M]_0,$$

nous avons

$$D = \frac{[M]_0}{[M]_{\min}} = \frac{\alpha V_{\min}}{V_0(\rho - \alpha)}.$$

Par ailleurs,

$$[L_{\text{complexé}}] = \frac{n\alpha}{a} \qquad \text{et} \qquad [L_l] = \left(\frac{\alpha V_{\min}^a}{a K V_0^a (\rho - \alpha)^a}\right)^{\frac{1}{n}},$$

or

$$[L_T] = [L_l] + [L_{\text{complexé}}],$$

d'où

$$[L_T] = \frac{n\alpha}{a} + \left(\frac{\alpha V_{\min}^a}{a K V_0^a (\rho - \alpha)^a}\right)^{\frac{1}{n}}$$

que nous écrivons

(II) $$[L_T] = \frac{n\alpha}{a} + A\left(\frac{\alpha}{(\rho-\alpha)\,a}\right)^{\frac{1}{n}} \quad \text{en posant} \quad A = \left[\frac{V^a_{min}}{aKV^a_0}\right]^{\frac{1}{n}}.$$

D'après l'étude précédente de D en fonction de $[L]_l$ il ressort que $a = 1$ et l'expression se simplifie :

(II *bis*) $$[L_T] = n\alpha + A\left(\frac{\alpha}{\rho-\alpha}\right)^{\frac{1}{n}}.$$

Rappelons que ρ est un paramètre fixé pour une série d'expériences où α et $[L_T]$ sont les variables. La constante A s'obtient à partir de (II *bis*) avec une bonne précision, surtout dans la partie linéaire de $[L_T] = f(\alpha)$ qui est située autour de la valeur $\alpha = [(n-1)/2n]\,\rho$ (valeur de α au point d'inflexion).

Dans les systèmes simples, l'incertitude sur n porte sur quelques valeurs entières. Supposons que $n = 2$ et $n = 3$ sont deux valeurs possibles et que les courbes $[L_T] = f(\alpha)$ passent par un même point $\alpha = \rho/4$, $[L_T]_{\rho/4}$. A prend deux valeurs : A_2 et A_3. Ces courbes sont confondues dans l'intervalle $\alpha(0, \rho/2)$ mais se différencient nettement ensuite, et pour $\alpha = (9/10)\,\rho$, les valeurs de $[L_T]$ correspondantes permettent de déterminer n. Les valeurs expérimentales de $[L_T]$ seront comparées dans ce domaine à celles calculées :

(III) $$[L_T] = 1{,}8\,\rho + 3A_2 \quad \text{pour} \quad n = 2,$$

(IV) $$[L_T] = 2{,}7\,\rho + \sqrt[3]{9}\,A_3 \quad \text{pour} \quad n = 3.$$

Cette propriété nous a permis de confirmer que les complexes extraits avec la TOPO étaient : $Nd(NO_3)_3(TOPO)_3$; $Gd(NO_3)_3(TOPO)_2$; $Er(NO_3)_3(TOPO)_2$. Ayant déterminé n, la relation

$$A = \sqrt[n]{\frac{V_{min}}{KV_0}}$$

permet d'obtenir K.

TABLEAU.

Métal.	Complexe.	$[L_T]$ théorique pour $\alpha = \frac{9}{10}\rho$. $n = 2$.	$n = 3$.	$[L_T]$ expérimental pour $\alpha = \frac{9}{10}$.	K extrapolé.	K calculé.
Nd...	$Nd(NO_3)_3(TOPO)_3$	0,0365	0,0290	0,0295	$5{,}80.10^7$	$5{,}31.10^7$
Gd...	$Gd(NO_3)_3(TOPO)_2$	0,0271	–	0,0280	$5{,}30.10^4$	$5{,}17.10^4$
Er....	$Er(NO_3)_3(TOPO)_2$	0,0192	–	0,0195	$1{,}50.10^6$	$1{,}39.10^6$

En conclusion, nous retiendrons l'excellent accord des résultats extrapolés et calculés. Nous noterons que ce calcul est général et permet de

traiter tous les cas ($a \geq 1$, $n \geq 1$), à la condition qu'il n'y ait qu'une seule espèce définie qui soit extraite. Dans le cas de deux ou plusieurs espèces extraites, les calculs sont beaucoup moins simples et l'étude de la fonction $[L_T] = f(\alpha)$ n'est pas aisée comme dans notre cas. Les valeurs des constantes obtenues nous laissent envisager des possibilités, avec la TOPO, de séparation de terres rares dont les études sont en cours.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) O. Vittori et M. Porthault, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 383.
(2) O. Vittori, C. Gonnet et M. Porthault, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 714.
(3) B. J. Brough et D. H. Kerridge, *J. of Chem. and Engineering Data*, 11, 1966, p. 260.
(4) D. M. Gruen et R. L. Mc Beth, *J. Phys. Chem.*, 63, 1959, p. 393.
(5) O. Vittori, *Thèse*, Lyon, n° 384, 1968.

(Centre de Chimie analytique,
Faculté des Sciences de Lyon,
Laboratoire
de Chimie analytique III,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Mécanisme de la réduction de l'ion métatungstique au-delà du stade à 6 électrons.* Note (*) de M. JEAN-PIERRE LAUNAY, présentée par M. Georges Chaudron.

Comme on l'a vu précédemment [(1), (2)], la réduction de l'ion métatungstique débute par des étapes réversibles à 1, 2, 3 et 4 e^-. Par contre, le dérivé à 6 e^- (VI) n'est pas obtenu de façon réversible, son polarogramme étant différent de celui des premiers dérivés. Aussi l'électrolyse à partir de VI permet elle d'atteindre de nouveaux stades de réduction.

1. RÉDUCTION POLAROGRAPHIQUE DE VI. — Les polarogrammes sont toujours réalisés en milieu tamponné en présence de NaCl 1 M. Les nombres d'électrons échangés sont calculés par comparaison avec les vagues du méta non réduit et la réversibilité est étudiée par polarographie sur électrode stationnaire.

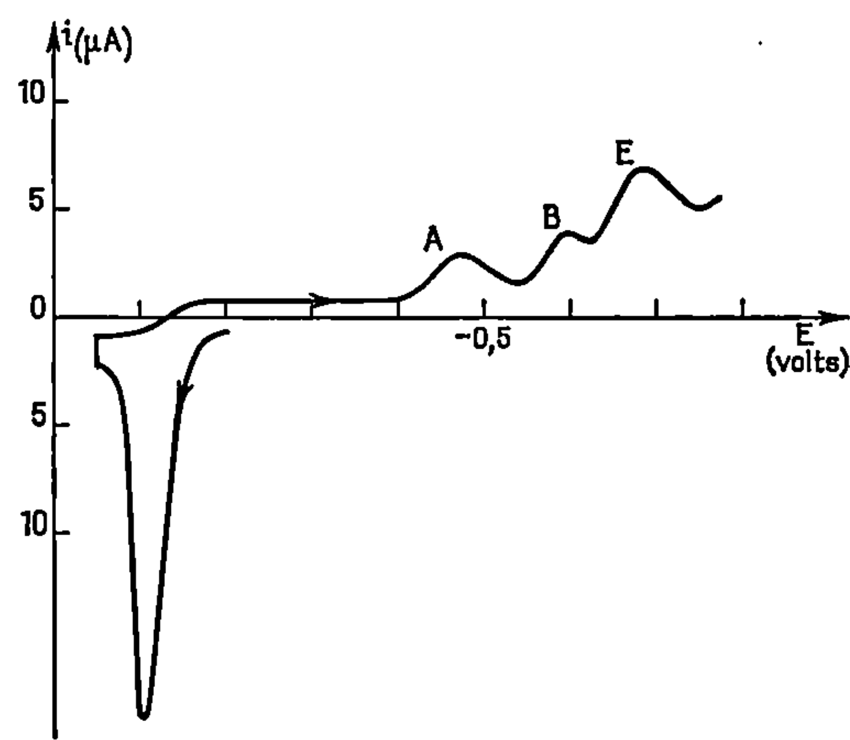


Fig. 1. — Polarographie à variation linéaire de potentiel du VI. pH 1,85; C = 2.10^{-4}; v = 0,5 V/s. Balayage anodique puis cathodique.
A et B : vagues du méta non réduit.

a. En milieu acide, on observe une vague anodique unique dont la hauteur correspond sensiblement à l'échange de 6 e^- pour les concentrations inférieures à 5.10^{-5} mole.méta/l. Aux concentrations supérieures, la hauteur n'est plus proportionnelle à la concentration et les courbes (I — t) sont perturbées. La polarographie à variation linéaire de potentiel confirme la réoxydation directe en métatungstate non réduit : Lors du balayage en retour, les vagues caractéristiques du méta apparaissent (*fig.* 1). La hauteur trop faible de la vague anodique aux fortes concentrations semble due à un phénomène d'adsorption.

Dans la partie cathodique, on observe en général trois vagues E, F et G (*fig.* 2). De pH 0 à 2, E représente l'échange réversible de $2e^-$, soit $VI + 2e^- \rightleftharpoons VIII$, et est située pratiquement *au même potentiel* que la vague B du méta qui correspondait à la réaction $II + 2e^- \rightarrow IV$. Il en résulte que lors de l'électrolyse du métatungstate, seule la vague A disparaît puisque B est remplacée par une vague analogue de VI. L'ensemble

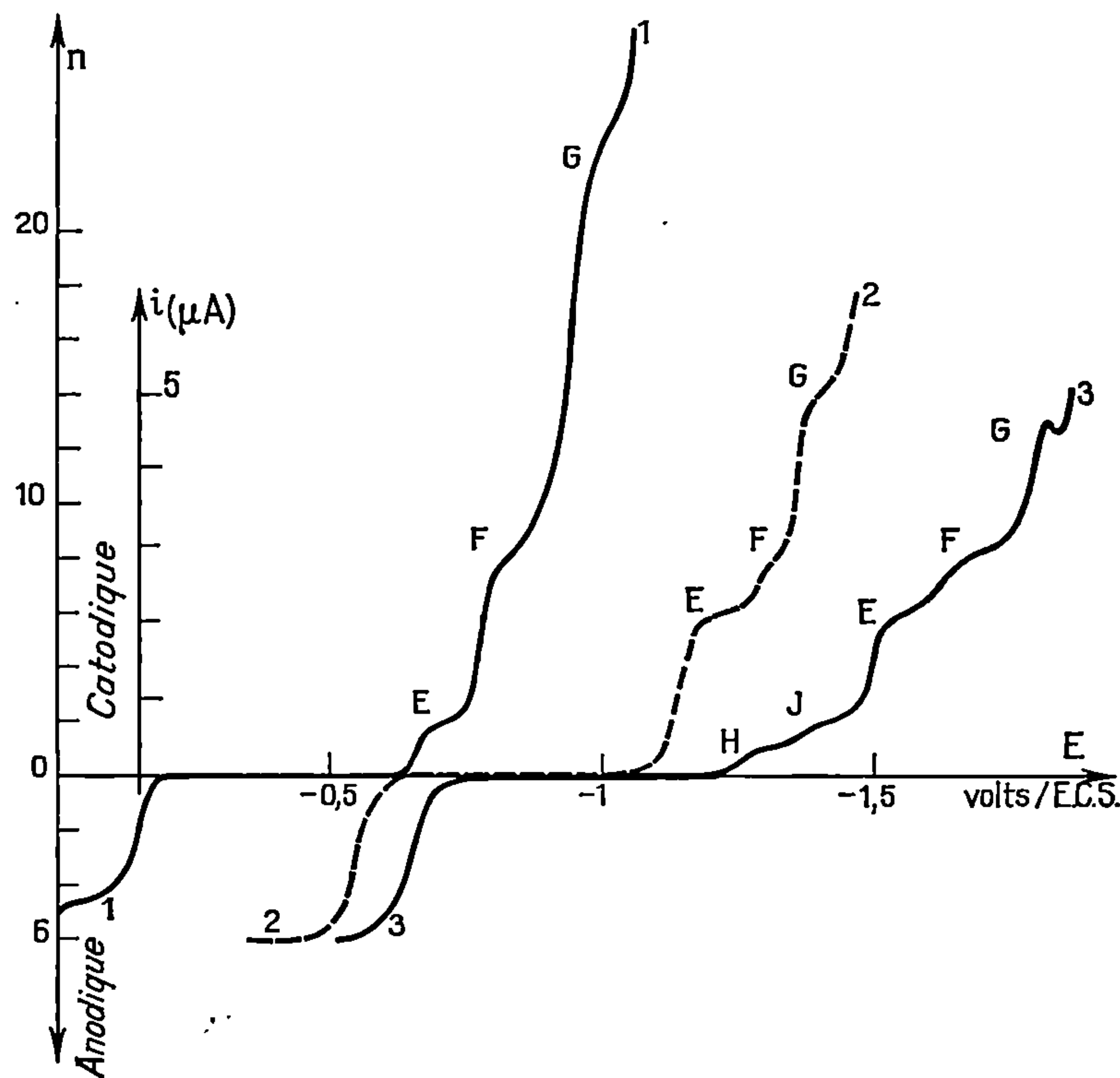


Fig. 2. — Polarogrammes à différents pH. $t = 25°C$; $C = 10^{-4}$ mole/l.
Courbes : 1, pH 1,85; 2, pH 8,3; 3, NaOH N.
n désigne le nombre total d'électrons échangés au niveau de chaque vague.

E + F représente l'échange total de $2 + 6 = 8e^-$ et E + F + G sensiblement $2 + 6 + 16 = 24e^-$.

b. Lorsque le pH augmente, la somme E + F garde la même hauteur totale mais E croît au détriment de F et tend vers une hauteur correspondant à l'échange de $6e^-$ (*fig.* 3). Cette augmentation peut s'expliquer par une dismutation rapide de VIII en VI et XII. En effet, VIII ne peut être obtenu par électrolyse, même dans HCl N. Dans la zone de pH où la hauteur de E dépend du pH, l'analyse de la courbe I — *t* enregistrée pendant la vie d'une goutte montre bien que l'on a un courant cinétique.

c. En milieu alcalin (NaOH N à 4 N), deux nouvelles vagues de $1e^-$ chacune, H et J, apparaissent au pied de la vague E (*fig.* 2).

2. Dérivés VII et VIII. — Si on réalise l'électrolyse de VI dans la soude 4 N à 0°C, la vague H passe anodique pour $n = 7$, puis J pour $n = 8$. La concentration doit être faible (3.10^{-4} mole.méta/l) pour éviter la précipitation d'un sel de sodium. Les spectres des solutions bleu-vert sont représentés sur la figure 4. La courbe $E = f(n)$ présente un point d'équivalence pour $n = 7$ mais non pour $n = 8$. En effet, les solutions de VIII ne se conservent pas et se dismutent en quelques heures. Les deux dérivés sont très oxydables.

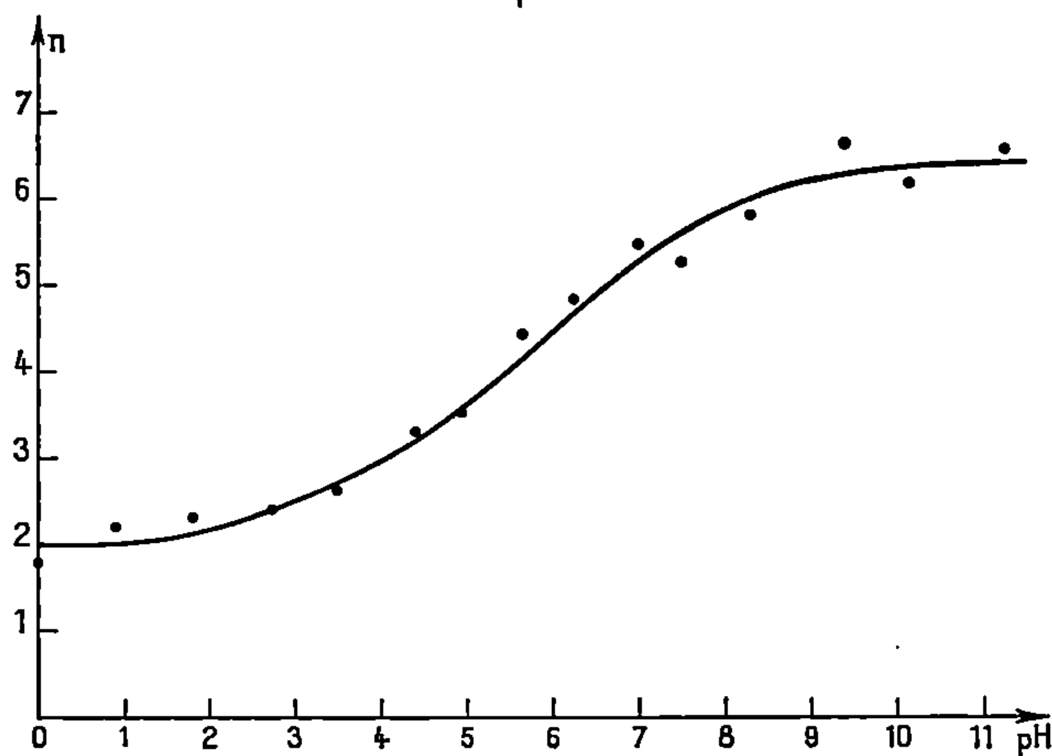
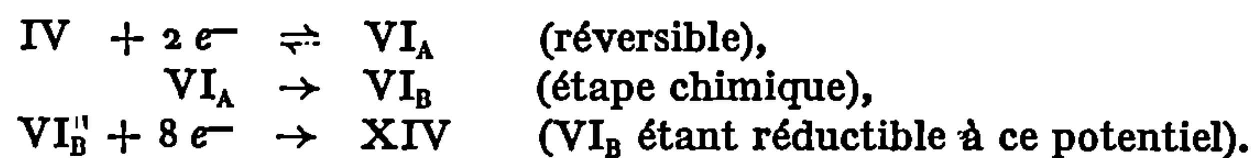


Fig. 3. — Hauteur de la vague E en fonction du pH.
$t = 25°C$; $C = 10^{-4}$ mole/l.

3. Retour sur la polarographie du métatungstate non réduit : mécanisme de formation du dérivé VI. — Le polarogramme du métatungstate ne présente aucune vague correspondant à la formation de VI ([2]). Par contre, en polarographie à variation linéaire de potentiel, on observe un dédoublement de la vague C (correspondant à IV → XIV) en deux composantes C_1 et C_2. La vague C_1 représente, lorsque la vitesse de balayage est suffisamment élevée (100 V/s) sensiblement $2e^-$ et est réversible. C_2 est irréversible. Donc au niveau de C_1 on forme transitoirement et réversiblement un dérivé à 6 électrons (que l'on notera VI_A) *qui n'est pas celui que l'on peut obtenir par électrolyse* (VI_B) car ce dernier se réoxyde en une vague unique de $6e^-$.

La vague C s'interprète donc par un mécanisme du type E.C.E.1 [([3]), ([4])] :



$$IV + 2e^- \rightleftharpoons VI_A \quad \text{(réversible)},$$
$$VI_A \rightarrow VI_B \quad \text{(étape chimique)},$$
$$VI_B + 8e^- \rightarrow XIV \quad (VI_B \text{ étant réductible à ce potentiel}).$$

La non-réversibilité s'expliquerait par une transformation chimique irréversible au niveau du VI. Un mécanisme analogue semble intervenir lors de la réduction du silico-12 tungstate ([5]).

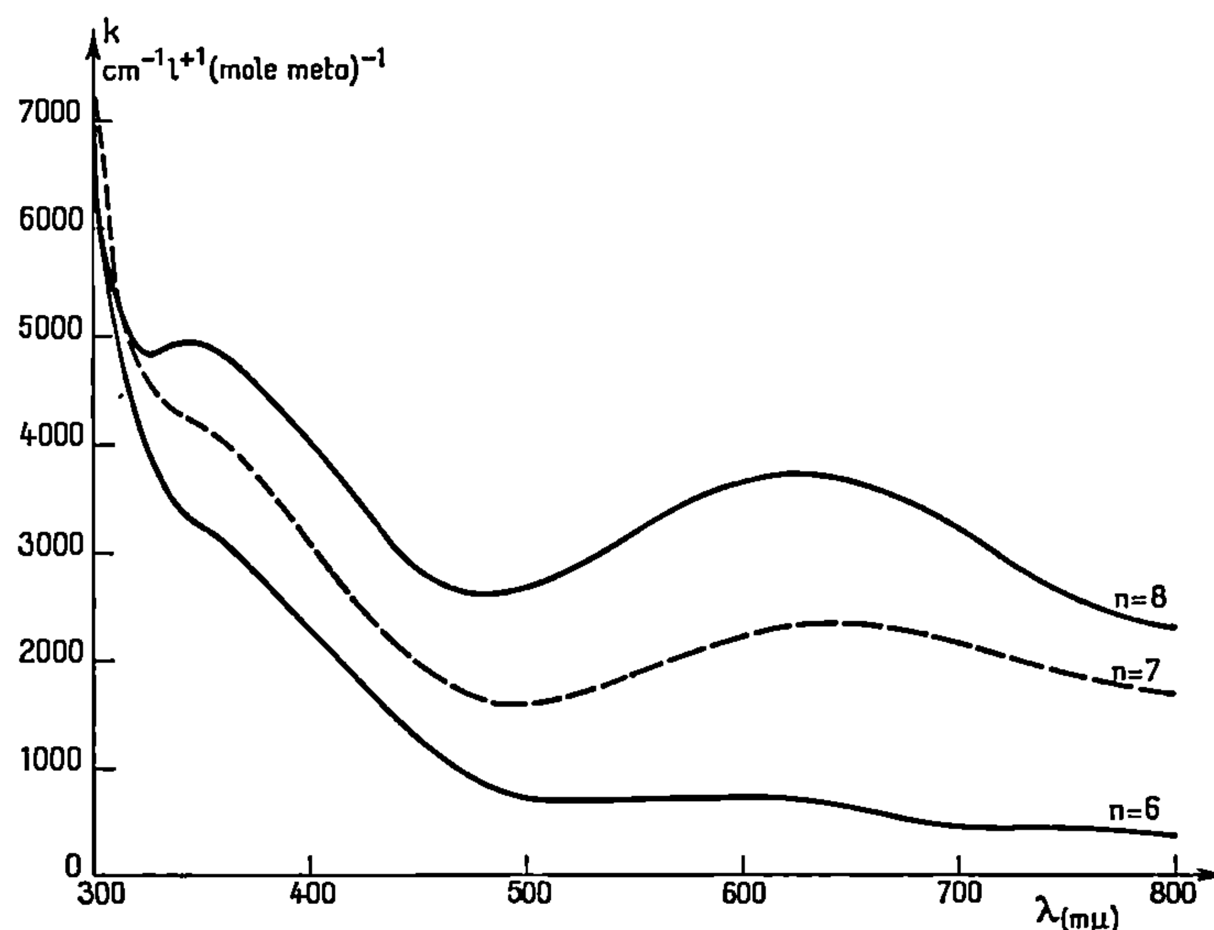


Fig. 4. — Spectres des solutions dans NaOH 4 N en fonction du degré de réduction. $t = 0^{\circ}C$.

4. Dérivé a 12 électrons. — En milieu acide (HCl 0,5 N par exemple), l'électrolyse de VI sur le palier de la vague E ne conduit pas au dérivé à 8 électrons mais à un précipité brun-rouge très fin. Le degré de réduction, déterminé par dosage au permanganate correspond exactement à $12e^{-}$/mole. L'étude des propriétés chimiques de ce dérivé est en cours.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) C. Tourne, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 9, 1967, p. 3196-3198 et 3199-3214.
(2) P. Souchay et J. P. Launay, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1354.
(3) R. S. Nicholson et I. Shain, *Anal. Chem.*, 37, 1965, p. 178.
(4) J. M. Saveant, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 999.
(5) G. Hervé (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie IV*,
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e).

CHIMIE MINÉRALE. — *Synthèse et propriétés de composés d'addition des tétrahalogénures de titane avec le cyanure d'hydrogène.* Note (*) de MM. **Georges Constant**, **Jean-Claude Daran**, **Yves Jeannin** et **Bernard Saperas**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par action de l'acide cyanhydrique sur les tétrachlorure et tétrabromure de titane, deux composés d'addition $TiCl_4(NCH)_2$ et $TiBr_4(NCH)_2$ ont été préparés sous forme de monocristaux. L'atome d'azote assure le lien entre le métal et la base de Lewis. Les caractéristiques des mailles cristallographiques ont été déterminées. L'existence de composés d'addition obtenus à partir du tétrafluorure et du tétraiodure de titane a été établie par spectrographie d'absorption infrarouge.

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur le cyanure d'hydrogène base de Lewis, nous avons étudié le comportement du chlorure ferrique lorsqu'il est dissous dans ce solvant. Les résultats obtenus [(1), (2)] nous ont amenés à élargir ce travail en considérant d'autres halogénures covalents de métaux de transition connus pour leurs propriétés d'acides de Lewis. Cette Note concerne les tétrahalogénures de titane.

Deux composés d'addition ont déjà été préparés. Wohler (3) et Karantassis (4) ont obtenu une combinaison jaune $TiCl_4$, 2 HCN et Oberhauser et Schormuller (5) un composé rouge $TiBr_4$, 2 HCN.

L'appareil de synthèse est en verre et entièrement scellé (1). Par suite de la très grande sensibilité à l'hydrolyse des produits initiaux et finaux, les réactifs sont purifiés dans l'enceinte réactionnelle préalablement vidée de toute atmosphère. L'action de la vapeur d'acide cyanhydrique sur le tétrachlorure ou le tétrabromure de titane, donne une réaction exothermique qui conduit respectivement à un solide jaune ou rouge séparable par scellement. Si le tube qui le contient est placé dans un gradient de température 80°C — ambiante, des monocristaux croissent dans la partie froide en quelques heures.

Les cristaux, parfaitement stables dans le tube de synthèse, mais immédiatement décomposés à l'air humide, ont été analysés. Une quantité pesée est dissoute dans de l'acide sulfurique 2 N; l'acide cyanhydrique est entraîné par du gaz carbonique et recueilli dans du nitrate d'argent en solution nitrique. Le nombre d'ions CN^- dosés donne le nombre de molécules de cyanure d'hydrogène liées au titane. L'ion halogénure est titré potentiométriquement par l'argent, et le titane par spectrophotométrie du complexe orangé formé avec l'eau oxygénée. Les formules des composés d'addition sont $TiCl_4$, 2HCN et $TiBr_4$, 2HCN. Ce dernier est souillé par de faibles quantités de tétrabromure de titane provenant de la synthèse ou d'une décomposition, ce qui explique la valeur 1,8 (CN) pour 1 (Ti) trouvée systématiquement.

L'étude des mailles cristallines de $TiCl_4$, 2HCN et $TiBr_4$, 2HCN a été réalisée à partir de clichés de Laue et de précession. Les résultats sont

rassemblés dans le tableau I. La densité a été mesurée par flottation pour le dérivé chloré et par pycnométrie pour le dérivé bromé. On notera que les symétries des mailles élémentaires ne sont pas les mêmes. En outre, le volume de la maille du composé bromé est paradoxalement inférieure de 78 Å^3, soit 9 %, à celui de la maille du composé chloré.

Lorsque le milieu réactionnel $TiCl_4 + HCN$ est chauffé à 60°C pendant 3 h on obtient des cristaux rouges. Ce changement de coloration correspond à la présence de titane III à raison de 20 % environ. La maille cristalline est modifiée (tableau I).

TABLEAU I.

	$TiCl_4$, 2HCN.	Cristaux rouges ($TiCl_4$ + HCN à 60°C).	$TiBr_4$, 2HCN.
Symétrie	Orthorhombique	Orthorhombique	Monoclinique
Paramètres (Å)	$a = 12{,}24 \pm 0{,}01$	$a = 13{,}05 \pm 0{,}01$	$a = 6{,}87 \pm 0{,}01$
	$b = 10{,}802 \pm 0{,}008$	$b = 10{,}794 \pm 0{,}008$	$b = 17{,}66 \pm 0{,}01$
	$c = 6{,}469 \pm 0{,}005$	$c = 6{,}017 \pm 0{,}005$	$c = 7{,}39 \pm 0{,}01$
	–	–	$\beta = 119°55' \pm 5'$
Groupe spatial	$Pna2_1$ ou $Pnma$	$P2_12_12_1$	$P2_1/c$
d mesuré	1,87	–	3,52
Nombre de molécules par maille	3,95	–	3,90
Volume de la maille (Å^3)	855 ± 2	847 ± 2	777 ± 3

Les composés d'addition ont été étudiés par spectrographie d'absorption infrarouge afin de préciser l'atome de la molécule de cyanure d'hydrogène lié au métal. Les cristaux ont été pulvérisés, soit dans de la vaseline, soit dans de la graisse fluorée. Les spectres ont été enregistrés dans la région 2 000-2 200 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation de la liaison C≡N. Le maximum d'absorption des composés d'addition se situe à une fréquence plus élevée que celle de l'acide cyanhydrique libre (tableau II). Un tel déplacement permet de reconnaître que le cyanure d'hydrogène est coordiné au titane par l'intermédiaire de l'atome d'azote. En effet, le tableau II montre que lorsque HCN ou RCN est lié par l'azote à un métal [$TiCl_4$, $(NCCH_3)_2$ ou $Cr(CO)_5(NCH)$ ou $Fe_3Cl_8(NCH)_6$] la fréquence croît, alors qu'elle reste pratiquement inchangée lorsque le carbone est lié au métal [$Cr(CO)_5(CNH)$ ou $H_4Fe(CN)_6$].

Avec le tétrafluorure et le tétraiodure de titane, les essais de croissance de cristaux, soit à partir de la solution, soit par transport en phase vapeur n'ont donné aucun résultat. Toutefois, la poudre obtenue avec le tétraiodure de titane présente un spectre d'absorption infrarouge caractérisé par une bande située à 2116 cm^{-1}. Ceci suggère l'existence du composé TiI_4, 2 HCN, en considérant l'évolution dans la série $TiCl_4$, 2HCN-$TiBr_4$, 2 HCN et TiI_4, 2 HCN (tableau II). Le spectre d'absorption du produit obtenu à partir du tétrafluorure de titane comporte trois bandes au lieu d'une dans les cas précédents. L'une d'elles, à 2145 cm^{-1}, se place dans la série

TABLEAU II.

Composé.	Réf.	ν(C≡N) (cm⁻¹).	Remarques.
HCN	(6)	2 089	Gazeux
	(7)	2 104	Solide à 20°K dans une matrice d'azote
HNC	(8)	2 032	Solide à 4°K dans une matrice d'argon
TiF_4, xHCN	Ce travail	2 099 ± 1	Poudre blanche obtenue par action
		2 121 ± 1	de HCN liquide sur TiF_4 pendant
		2 145 ± 2	15 mn à la température ambiante
$TiCl_4$, 2 HCN	»	2 135 ± 1	Cristaux jaunes
$TiBr_4$, 2 HCN	»	2 127 ± 1	» rouges
TiI_4, xHCN	»	2 116 ± 2	Poudre noire obtenue par action de HCN liquide sur TiI_4 pendant 7 jours à la température ambiante
CH_3—CN	9	2 248	Liquide
$TiCl_4$, 2 CH_3CN	9	2 304	Cristaux jaunes
$(OC)_5$Cr—NCH	10	2 119	Solide
$(OC)_5$Cr—CNH	10	2 098	»
$H_4Fe(CN)_6$	11	2 096	Solide
$(FeCl_4)_2Fe(NCH)_6$	2	2 125	Solide pour lequel il existe une preuve cristallographique de la liaison Fe—N

étudiée. Nous l'attribuons à TiF_4, 2HCN. La bande située à 2 099 cm⁻¹ peut être reliée à la présence d'acide cyanhydrique libre, les dérivés fluorés étant instables. Quant à la troisième, plusieurs interprétations sont possibles entre lesquelles il est difficile de choisir dans l'état actuel des recherches.

En résumé, l'action d'un tétrahalogénure de titane sur l'acide cyanhydrique anhydre conduit à la formation d'un composé de coordination TiX_4, 2HCN. La molécule d'acide cyanhydrique est liée au métal par l'atome d'azote comme le montre l'étude comparative des spectres infrarouges. Les composés $TiCl_4(NCH)_2$ et $TiBr_4(NCH)_2$ ont été obtenus sous forme de monocristaux dont l'étude cristallographique est en cours.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) G. CONSTANT, J. C. DARAN et Y. JEANNIN, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 808.

(2) G. CONSTANT, J. C. DARAN et Y. JEANNIN (à paraître).

(3) WOHLER, *Liebigs Ann.*, 73, 1850, p. 220.

(4) J. KARANTASSIS, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 461.

(5) F. OBERHAUSER et J. SCHORMULLER, *Chem. Ber.*, 62 B, 1929, p. 1436.

(6) G. HERZBERG, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomics molecules* (D. Van Nostrand Company Inc., New-York, 1945).

(7) E. D. BECKER et G. C. PIMENTEL, *J. Chem. Phys.*, 25, 1956, p. 224.

(8) Y. KOZIROVSKI et M. FOLMAN, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 1966, p. 808.

(9) H. J. COERVER et C. CURRAN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 80, 1958, p. 3522.

(10) J. F. GUTTENBERGER, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 403.

(11) A. P. GINSBERG et E. KOUBEK, *Inorg. Chem.*, 4, 1965, p. 1186.

(Département de Chimie inorganique et Laboratoire associé au C. N. R. S. n° 80, *Faculté des Sciences,* 38, *rue des Trente-Six-Ponts,* 31-*Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude des sulfates de vanadium* V : $V_2O_5.2SO_3$ *et* $V_2O_5.4SO_3.3H_2O$. Note (*) de MM. **Joseph Tudo**, **Bernard Jolibois** et **Gérard Laplace**, présentée par M. Georges Champetier.

La solution de V_2O_5 dans l'acide sulfurique concentré, chauffée à 200°C, conduit au disulfate $V_2O_5.2SO_3$ alors que le sulfate $V_2O_5.4\,SO_3.3H_2O$ précipite si la température est maintenue à 120°C. L'évolution thermique de ces composés est interprétée. Le dihydrate $V_2O_5.2\,SO_3.2H_2O$ est isolé.

L'action de l'acide sulfurique sur l'hémipentoxyde de vanadium a fait l'objet de nombreux Mémoires, d'ailleurs tous assez anciens [(1), (2), (3)], dont les résultats présentent certaines divergences, qui peuvent s'expliquer par la difficulté d'obtenir des produits purs, exempts d'acide sulfurique, par leur instabilité en atmosphère ordinaire, par l'absence d'identification cristallographique, et le manque de données sur leur évolution thermique.

Sur $V_2O_5.2SO_3$ *et son dihydrate.* — Une solution de V_2O_5 dans l'acide sulfurique concentré chauffée à 200°C, laisse déposer au bout de quelques heures, des cristaux rouge orangé qui sont lavés à l'acétone sous courant d'air sec. Ce précipité est, d'après l'analyse, le disulfate $V_2O_5.2SO_3$ ou $(VO_2)_2S_2O_7$ qui est caractérisé par son spectre de diffraction X (tableau I).

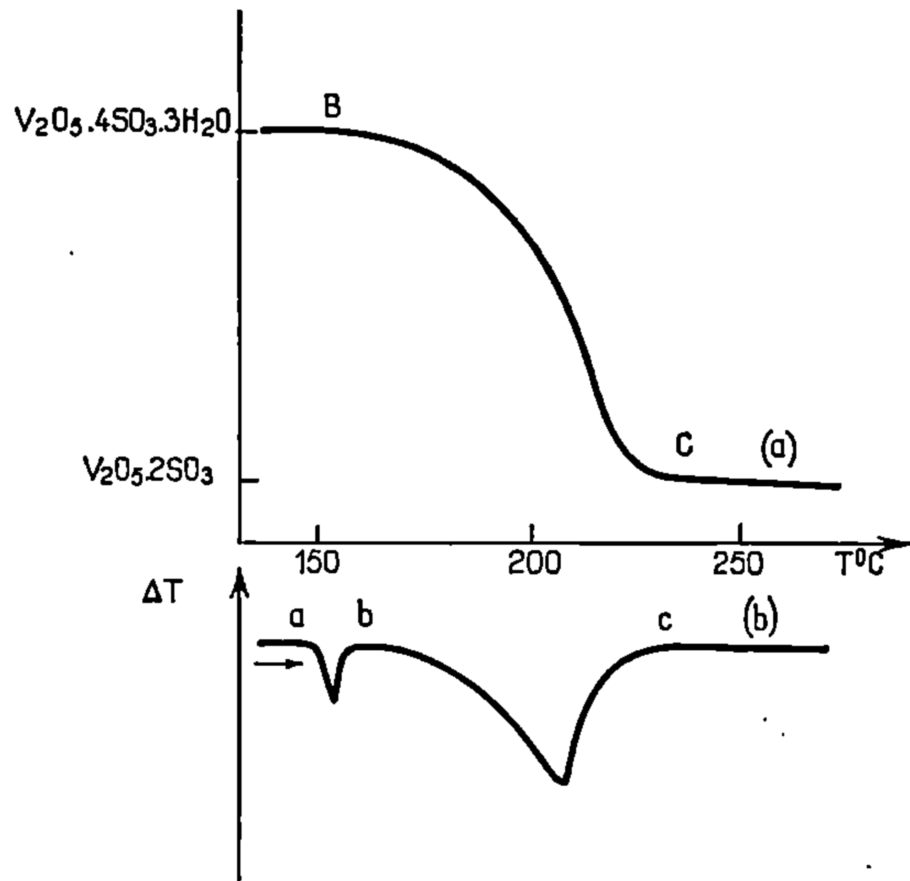
Tableau I.

4 θ.	d(Å).	I.	4 θ.	d(Å).	I.
18,20	9,710	f	54,64	3,262	f
26,88	6,575	f	55,84	3,192	mF
27,60	6,409	FF	57,88	3,081	f
30,32	5,839	mF	59,40	3,006	f
35,88	4,939	f	60,48	2,952	f
39,28	4,608	f	61,28	2,916	F
42,04	4,224	F	67,08	2,670	mF
43,24	4,108	f	67,92	2,637	f
43,60	4,075	f	71,12	2,522	mF
43,88	4,046	f	72,00	2,493	f
44,40	4,000	f	73,00	2,460	f
47,20	3,775	mF	73,36	2,449	mF
47,48	3,754	mF	75,60	2,378	mF
50,56	3,520	F	85,96	2,103	mF

Par chauffage, sous oxygène sec, il se dégrade à partir de 360°C pour donner directement V_2O_5 vers 450°. Il faut cependant signaler que la courbe d'A. T. G. ne présente aucun accident si le produit est finement broyé et bien sec; sinon les grains se réhydratent en surface et s'agglomèrent : ce phénomène est à l'origine de courbes anormales caractérisées par un changement de pente avant l'obtention de V_2O_5. Une loi cinétique en $\log x/1 - x = Kt + C$, rend compte des phénomènes de la

décomposition. L'influence de la température permet de calculer une énergie d'activation apparente de 44,3 kcal/mole.

La réduction de $V_2O_5.2SO_3$ par l'hydrogène pur et sec se fait en deux étapes : entre 250 et 330°C le disulfate se dégrade en sulfate de vanadyle qui évolue ensuite à partir de 360°C pour donner, à 400°, la phase V_2O_3 selon un mécanisme déjà décrit ([4]).



Le disulfate anhydre abandonné à l'air ambiant fixe très rapidement l'eau atmosphérique et se transforme en une solution rouge, qui, séchée à 100°C, conduit à l'hydrate $(VO_2)_2S_2O_7$, $2H_2O$, non encore signalé (cliché X : tableau II). Cet hydrate se forme aussi, mais très lentement, lorsque le sel anhydre est placé dans une enceinte où règne une pH_2O inférieure à 1 mm de mercure. Aucun hydrate supérieur n'a été mis en évidence. Chauffé sous oxygène sec, le dihydrate perd ses molécules d'eau à partir de 140°C pour donner le sel anhydre à 250°, sans hydrate intermédiaire.

TABLEAU II.

4 θ.	d(Å).	I.	4 θ.	d(Å).	I.
19,88.......	8,891	F	47,11.......	3,774	F
22,80.......	7,755	f	49,30.......	3,608	F
26,60.......	6,651	f	51,15.......	3,480	F
29,13.......	6,076	f	51,79.......	3,438	mF
30,27.......	5,849	f	56,60.......	3,151	mF
31,67.......	5,592	f	57,21.......	3,118	f
35,58.......	4,981	mF	61,36.......	2,912	mF
37,34.......	4,749	f	62,72.......	2,850	mF
37,75.......	4,697	mF	64,53.......	2,772	f
39,97.......	4,439	f	67,44.......	2,656	f
44,37.......	4,003	f	75,65.......	2,376	f
44,67.......	3,977	f	79,42.......	2,267	f
45,98.......	3,865	f	83,69.......	2,157	f

Sur $V_2O_5.4SO_3.3H_2O$. — Si la solution de V_2O_5 dans l'acide sulfurique est portée à une température comprise entre les valeurs limites de 110 et 130°C, au lieu de 200° comme précédemment, les cristaux jaune orangé qui apparaissent correspondent à un autre sulfate $V_2O_5.4SO_3.3H_2O$. Ce composé nouveau est identifié par son spectre de diffraction X (tableau III).

TABLEAU III.

4 θ.	d(Å).	I.	4 θ.	d(Å).	I.
20,61.....	8,5767	mF	59,35.........	3,0079	f
23,21.....	7,6187	f	63,71.........	2,8068	f
29,74.....	5,9524	mF	64,11.........	2,7898	f
41,35.....	4,2924	f	72,92.........	2,4622	f
42,98.....	4,1314	F	73,75.........	2,4354	f
46,83.....	3,7959	mF	84,44.........	2,1386	f
52,60.....	3,3857	f	85,25.........	2,1192	f
55,86.....	3,1917	mF	87,66.........	2,0637	f
56,22.....	3,1717	mF	90,84.........	1,9951	f

Sous oxygène sec, pour un programme de chauffage de 60°/h ce sulfate se dégrade à partir de 160° pour former le disulfate à 230° (perte BC sur la courbe *a* de la figure). Cette évolution est cependant plus complexe car l'A. T. D. (courbe *b*) révèle l'existence de deux phénomènes endothermiques *ab* et *bc* non réversibles. Le produit obtenu après trempe, en *b* vers 160° s'identifie, par analyse radiocristallographique, au disulfate. Cette observation liée à l'absence de perte de masse permet d'expliquer l'effet thermique *ab* à 152° par l'évolution de $V_2O_5.4SO_3.3H_2O$ en $V_2O_5.2SO_3 + 2H_2SO_4 + H_2O$, l'acide étant retenu par le sel qui devient pâteux. La perte BC correspond alors au départ de l'acide et de l'eau ainsi formés.

Ce travail constitue la première partie d'une étude plus complète du système V_2O_5-SO_3-H_2O. Deux composés, riches en SO_3, et caractérisés par leur spectre de diffraction X ont été préparés, mais il est difficile, pour l'instant, de les isoler exempts d'acide sulfurique.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

(1) ROSENHEIM et HSIN YU MONG, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 25, 1925, p. 148.
(2) AUGER, *Comptes rendus*, 172, 1921, p. 1355.
(3) LANFORD et KIEHL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, p. 660.
(4) TUDO, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Lille, 1964.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80-*Amiens, Somme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur un nouveau germanate de sodium hydraté.* Note (*) de MM. **Bernard Monnaye** et **Roger Bouaziz**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude partielle de l'isotherme 30°C du système ternaire eau-oxyde de sodium-dioxyde de germanium met en évidence un nouveau germanate à solubilité non congruente : $2\,GeO_2.3\,Na_2O.11\,H_2O$. Cette espèce chimique montre, à l'examen radiocristallographique, des analogies avec le composé homologue du silicium.

Aucune étude complète du système ternaire H_2O-Na_2O-GeO_2 ne semble avoir été entreprise jusqu'ici. Seule une partie de l'isotherme 25°C a été publiée récemment par Knyazev et Borisova (1). Elle concerne des solutions saturées à faible teneur en soude (entre 0 et 14 % en poids de Na_2O). Un certain nombre d'espèces hydratées sont ainsi signalées : un pentagermanate $5GeO_2.Na_2O.4H_2O$, un tétragermanate $4GeO_2.Na_2O.6H_2O$, un trigermanate $3GeO_2.Na_2O.7H_2O$, un digermanate $2GeO_2.Na_2O.8H_2O$ et un monogermanate $GeO_2.Na_2O.7H_2O$. Notons cependant que certains de ces polygermanates hydratés se présentent sous la forme de masse amorphe et leur identification reste malaisée.

L'objet de cette Note est l'établissement de l'isotherme 30°C de ce système ternaire faisant intervenir des solutions riches en oxyde de sodium.

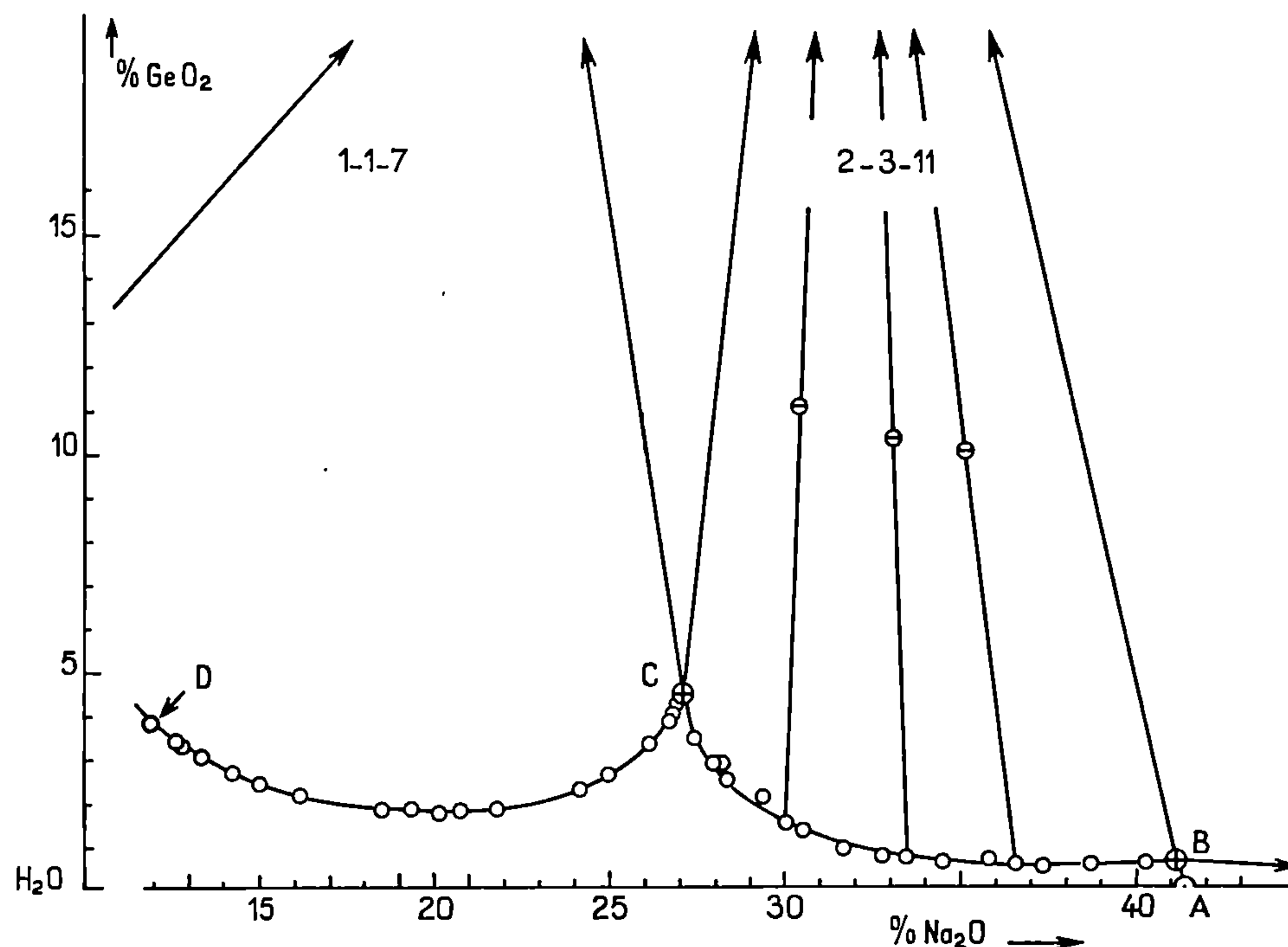
Les produits de départ sont l'hydroxyde ou le carbonate de sodium anhydre et le dioxyde de germanium. L'étape intermédiaire est la préparation du monogermanate anhydre $GeO_2.Na_2O$ par fusion de l'oxyde GeO_2 avec le carbonate de sodium [(2), (3)] ou l'hydroxyde de sodium en léger excès [(2) à (6)], dans un creuset de platine. Ce composé intervient d'ailleurs comme espèce chimique à fusion congruente dans le système binaire Na_2O-GeO_2 [(4), (7), (8)].

Le monogermanate heptahydraté $GeO_2.Na_2O.7H_2O$ peut alors être préparé. Notons qu'il participe aux équilibres liquide-solide du système ternaire étudié, mais sa solubilité n'étant pas congruente, il ne dépose qu'à partir des solutions alcalines. Ainsi, par dissolution du germanate anhydre dans des solutions aqueuses de soude à 10 % en poids, l'heptahydrate peut cristalliser après concentration des solutions sur acide sulfurique concentré [(2), (4)] et sous vide (9). La pureté des produits préparés est contrôlée par analyse chimique et examen radiocristallographique [(5), (8)].

Le dosage des solutions saturées et des phases solides utilise la méthode proposée par Wunderlich et Gohring (10), à la suite des travaux de Bevillard (11) sur la complexation de Ge par les orthodiphénols. La solution est neutralisée par un acide titré, puis complexée par du pyrocatéchol. Le diacide fort pyrocatéchol-germanique formé est alors dosé potentiométriquement par de la soude de titre convenable.

L'appareillage utilisé pour l'étude des solutions saturées est classique; un soin particulier a été apporté aux dispositifs de prélèvement et d'étanchéité afin d'éviter la carbonatation de la solution et des produits.

Les résultats expérimentaux sont résumés par la figure, où les coordonnées sont exprimées en pourcentages pondéraux en Na_2O et GeO_2. La portion d'isotherme établie se compose de trois branches de courbe.



La branche CD, incomplète, est relative au monogermanate heptahydraté déjà mentionné [([1]), ([2]), ([4]), ([5]), ([9])] : $GeO_2.Na_2O.7\,H_2O$ ou 1-1-7. La branche CB correspond aux compositions des solutions saturées en digermanate tribasique hydraté $2GeO_2.3\,Na_2O.11\,H_2O$ ou 2-3-11. Cette espèce constitue une phase cristalline nouvelle déterminée par l'application de la méthode des ensembles ([12]) et des restes ([13]). Enfin, la branche BA est le lieu des solutions saturées en soude monohydratée $NaOH.H_2O$ ([14]).

Les coordonnées des points invariants isothermes sont rassemblées dans le tableau suivant :

	GeO_2 %.	Na_2O %.	Phases solides.
Point A.......	0	41,4	$NaOH.H_2O$
» B.......	0,60	41,2	2-3-11 + $NaOH.H_2O$
» C.......	4,45	27,15	2-3-11 + 1-1-7

La phase cristalline nouvelle $2GeO_2.3Na_2O.11\ H_2O$ montre, à l'examen radiocristallographique, des distances interréticulaires et des intensités voisines de celles du silicate de sodium $2SiO_2.3Na_2O.11\ H_2O$, ce qui indiquerait une analogie de structure cristalline ([15]).

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) E. A. Knyazev et S. V. Borisova, *Zh. anorg. Khim.*, S.S.S.R., 12, nº 10, 1967, p. 2785.
(2) W. Pugh, *J. Chem. Soc. London*, 1926, p. 2828.
(3) H. Nowotny et A. Wittmann, *Monatsh.*, 84, 1953, p. 701.
(4) R. Schwarz et F. Heinrich, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 205, 1932, p. 43.
(5) H. Nowotny et G. Szekely, *Monatsh.*, 83, 1952, p. 568.
(6) Y. Ginetti, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 63, 1954, p. 460.
(7) S. G. Tresvyatskii, *Dopovidi. Akad. Nauk. Ukr. R.S.R.*, 3, 1958, p. 295.
(8) M. Krishna Murthy et J. Aguayo, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 47, nº 9, 1964, p. 444.
(9) W. Pugh, *Trans. Roy. Soc. S. Africa*, 21, 1932, p. 67.
(10) E. Wunderlich et E. Gohring, *Z. Anal. Chem.*, 169, 1959, p. 346.
(11) P. Bevillard, *Bull. Soc. Chim Fr.*, 21, nº 5, 1954, p. 296.
(12) A. Chrétien, *Ann. Chim.*, 12, 1929, p. 26.
(13) F. A. H. Schreinemakers, *Z. Phys. Chem.*, 11, 1893, p. 76.
(14) A. P. Rollet et R. Cohen-Adad et coll., *Rev. Chim. min.*, 1, 1964, p. 451.
(15) P. B. Jamieson et L. S. D. Glasser, *Acta Cryst.*, 20, 1966, p. 373.

(Laboratoire de Chimie minérale,
Faculté des Sciences de Rouen,
76-*Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)*

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle famille de combinaisons sulfurées des terres rares de formule générale* $Ln_4Si_3S_{12}$ (Ln = Ce...Gd). Note (*) de

M. **Guy Perez** et Mlle **Monique Duale**, présentée par M. Henri Moureu.

Les composés de formule générale $Ln_4Si_3S_{12}$ (Ln = Ce...Gd) ont été obtenus par action du silicium et du soufre sur les sulfures de lanthanides Ln_2S_3 correspondants. Le système cristallin est rhomboédrique avec deux motifs $Ln_4Si_3S_{12}$ par maille. Les paramètres et les données structurales des composés obtenus ont été précisés.

Parmi les diverses phases isolées lors de l'étude des systèmes SiS_2-Ln_2S_3 nous avons caractérisé un composé $Ln_4Si_3S_{12}$. Celui-ci existe pour tous les lanthanides, du cérium au gadolinium. Aucun composé correspondant ne semble avoir été mis en évidence pour le lanthane : le spectre Debye-Scherrer est très complexe et ne présente aucune analogie avec ceux obtenus avec les autres lanthanides considérés.

Les phases de type $Ln_4Si_3S_{12}$ sont obtenues par action des sulfures de lanthanides correspondants sur un mélange de silicium et de soufre élémentaire en proportions voulues. La synthèse du sulfure de silicium SiS_2 qui est très hygroscopique s'effectue ainsi *in situ*. Nous opérons en tube de silice scellé sous vide. Dans un premier temps le mélange réactionnel est porté à 800°C avec une vitesse de montée en température suffisamment lente pour éviter une trop forte pression de soufre à l'intérieur du tube. La température est maintenue à 800°C pendant 24 h pour permettre la formation du sulfure de silicium, le mélange est ensuite porté à 1 050°C pendant 3 jours. Les produits de réaction sont soumis à une trempe à l'eau.

La phase obtenue ne subit aucune modification par recuit à température plus basse.

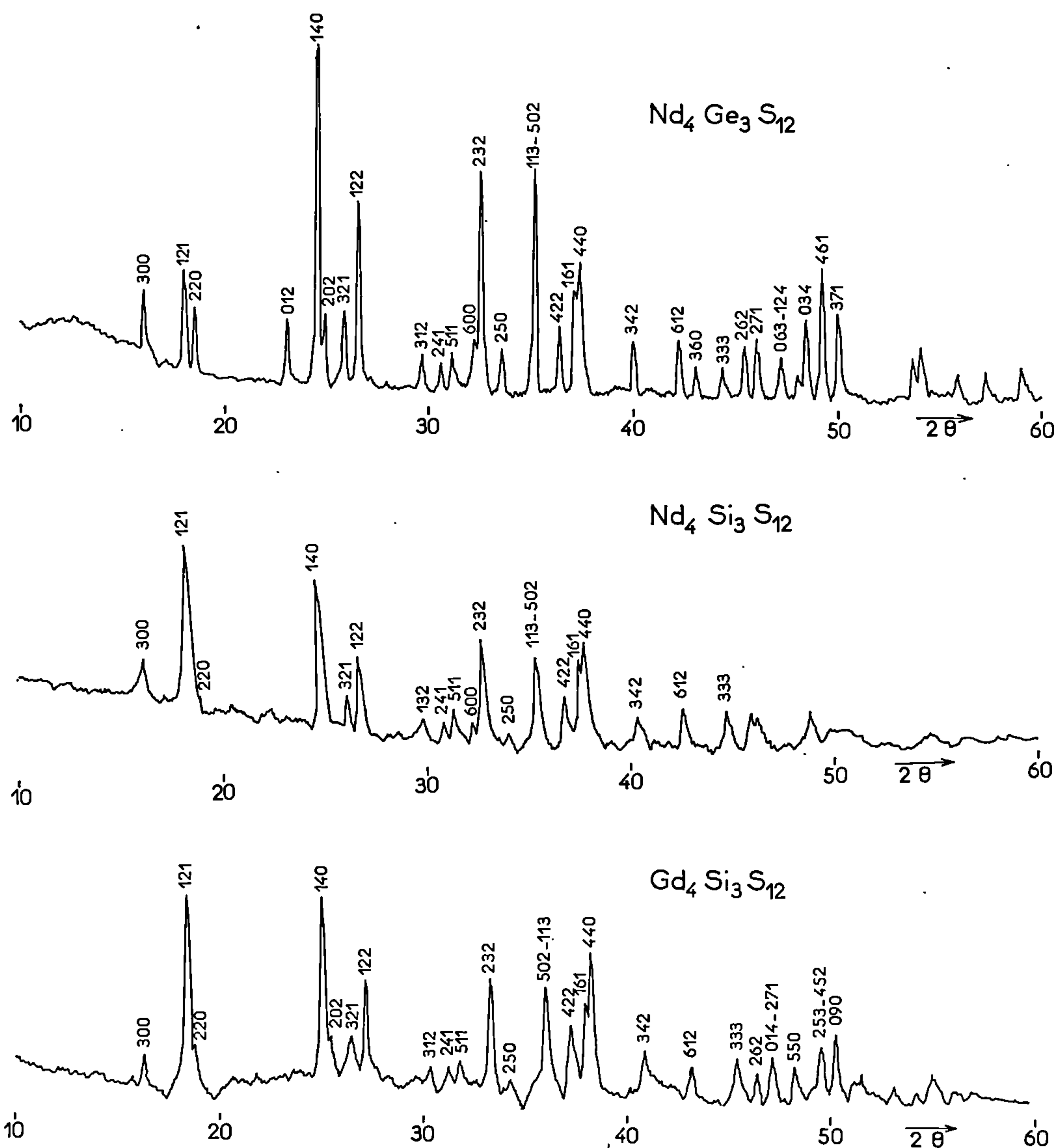
L'étude radiocristallographique a été effectuée sur monocristal à l'aide du rayonnement K_α du cuivre.

L'examen des diagrammes de Laue et de Weissenberg révèle une symétrie rhomboédrique. L'étude des clichés de Weissenberg effectués suivant l'axe ternaire permet de relever les règles d'existence suivantes pour les indices de Miller des diverses familles de plans (notation hexagonale) :

$$hk.l : \quad -h + k + l = 3n,$$
$$\bar{h}hol : \quad l = 2n.$$

Le groupe spatial correspondant à ces conditions est $R\,3\,c$, C_{3v}^6 ou $R\,\bar{3}\,c$, D_{3d}^6, suivant que le cristal possède ou non un centre de symétrie.

Ces phases $Ln_4Si_3S_{12}$ sont donc isotypes des phases $Ln_4Ge_4S_{12}$ préparées et étudiées par A. Michelet, P. Laruelle et J. Flahaut (1). La figure relative à $Nd_4Ge_3S_{12}$, $Nd_4Si_3S_{12}$ et $Gd_4Si_3S_{12}$ montre l'analogie des diffractogrammes.



Le tableau I rassemble les données radiocristallographiques des phases obtenues. Les paramètres ont été affinés par la méthode des moindres carrés sur ordinateur « I. B. M. » 1130. Nous avons utilisé les raies d'indexation univoque pour lesquelles les distances réticulaires pouvaient être mesurées avec le maximum de précision.

La densité mesurée est en bon accord avec la densité calculée, elle impose deux motifs $Ln_4Si_3S_{12}$ par maille rhomboédrique ou six motifs par maille hexagonale ($d_{exp} = 4,25 \pm 0,01$, $d_{calc} = 4,30$ pour $Nd_4Si_3S_{12}$).

La détermination des paramètres a permis l'indexation du diagramme de poudre. Le tableau II donne en notation hexagonale un exemple relatif au gadolinium.

TABLEAU I.

Données radiocristallographiques relatives à $Ln_4Si_3S_{12}$.

		Ce.	Pr.	Nd.	Sm.	Gd.
Maille hexagonale.	a (Å).....	19,14	19,11	19,06	18,97	18,89
	c (Å).....	7,95	7,93	7,90	7,83	7,78
	$\frac{c}{a}$.........	0,4153	0,4150	0,4145	0,4127	0,4118
Maille rhomboédrique.	l (Å).....	11,36	11,34	11,31	11,26	11,21
	α........	114°44′	114°46′	114°46′	114°48′	114°48′
	d_{calc}......	4,18	4,21	4,30	4,48	4,66

TABLEAU II.

h k l.	d_{exp} (Å).	d_{calc} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
3 0 0	5,45	5,45	33
1 2 1	4,84	4,84	100
2 2 0	4,73	4,72	10
1 3 1	3,920	3,919	10
0 1 2	3,782	3,784	5
1 4 0	3,570	3,570	90
2 0 2	3,513	3,513	18
3 2 1	3,379	3,380	10
1 2 2	3,292	3,292	95
3 1 2	2,953	2,955	20
2 4 1	2,873	2,873	8
0 4 2	2,818	2,818	20
5 1 1	2,746	2,746	8
2 3 2	2,700	2,700	55
2 5 0	2,619	2,619	2
1 1 3 / 5 0 2	2,499	2,500	35
4 2 2	2,419	2,420	55
1 6 1	2,377	2,376	35
4 4 0	2,360	2,361	45
3 4 2	2,213	2,212	20
6 1 2	2,100	2,100	25

L'existence dans ces phases de groupements SiS_4^{4-} semble assurée par analogie avec les thiogermanates, elle permet de considérer ces composés comme des orthothiosilicates. Le silicium est en effet légèrement plus polarisant que le germanium et plus apte encore que lui à donner des liaisons covalentes. Les composés pourront donc se formuler $Ln_4(SiS_4)_3$.

(*) Séance du 28 juillet 1969.

(1) A. MICHELET, P. LARUELLE et J. FLAHAUT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 753.

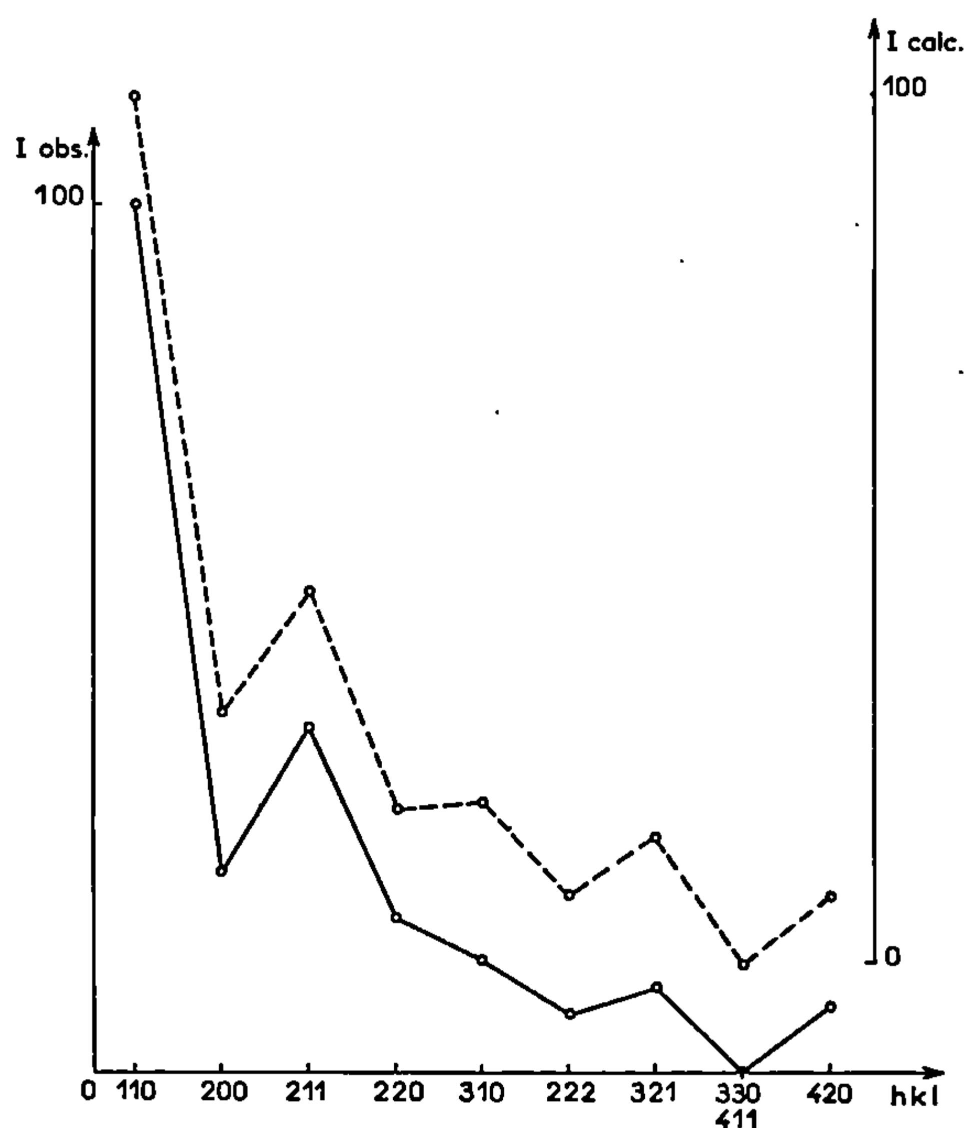
(*Service de Chimie minérale structurale*
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération*,
33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *La perovskite oxyfluorée* Tl_2OF_2. Note (*) de MM. **Gérard Demazeau**, **Jean Grannec**, **Alain Marbeuf**, **Josik Portier** et **Paul Hagenmuller**, présentée par M. Henri Moureu.

L'action de l'oxygène comprimé à 4,5 kbars sur TlF conduit à 500°C à l'oxyfluorure $Tl^{I}Tl^{III}OF_2$ de structure cubique perovskite (a = 4,59 Å).

Dans le cadre d'une étude générale des oxyfluorures minéraux nous avons entrepris l'examen de l'action de l'oxygène sous très haute pression sur divers fluorures. Cette Note est relative au fluorure de thallium TlF.

L'appareillage utilisé est constitué de trois étages successifs de compression qui permettent d'élever la pression d'oxygène de 0,1 à 5 kbars. Cet ensemble est soigneusement isolé dans des caissons blindés ([1]).



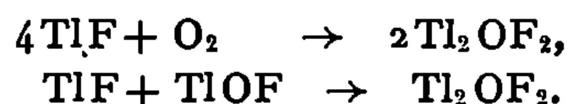
Le monofluorure de thallium est contenu dans une capsule d'or placée dans une enceinte réactionnelle en alliage inoxydable. L'oxygène utilisé ainsi que le réacteur sont soigneusement desséchés afin d'éviter toute hydrolyse ([2]). L'action de l'oxygène à 4,5 kbars et 500°C pendant quatre jours sur TlF conduit à un oxyfluorure de thallium déficitaire en oxygène $TlO_{1-x}F$ ($x \simeq 0,03$) ([3]).

L'examen des diffractogrammes des produits prélevés en cours de réaction montre la présence d'une phase intermédiaire entre le monofluorure et l'oxyfluorure, qui se présente sous forme de petits cristaux blancs très hygroscopiques. Une phase identique est obtenue par action directe de TlF

sur TlOF stœchiométrique par ailleurs (³) en tube scellé d'or soumis à 500°C à une pression de 5 kbars.

Ce composé possède une symétrie cubique avec un paramètre de 4,59 Å. Les données radiocristallographiques dénotent une structure perovskite, elle correspondrait à la formule $Tl^{I}Tl^{III}OF_2$. Le thallium monovalent occupe les sites de coordinence 12, le thallium trivalent ceux de coordinence 6. Le calcul du paramètre d'une telle perovskite réalisé à l'aide des rayons ioniques donnés par Shannon et Prewitt (⁴) conduit à une valeur de 4,50 Å très proche de celle observée. L'étroite concordance entre les intensités calculées pour une structure perovskite et celles observées confirme la formule proposée (*fig.*). Les raies de diffraction telles que $(h+k+l=2n+1)$ échappent bien entendu à l'observation étant donné la faible différence des facteurs de diffusion entre le thallium monovalent et le thallium trivalent.

Les réactions de formation de la phase obtenue s'écrivent :



$$4\,TlF + O_2 \rightarrow 2\,Tl_2OF_2,$$
$$TlF + TlOF \rightarrow Tl_2OF_2.$$

Tl_2OF_2 est à notre connaissance la seule perovskite dans laquelle les cations placés dans les sites de coordinence 6 et 12 appartiennent au même élément.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(¹) Cette unité a été réalisée sous la direction de M. le Professeur Rault† (15 mars 1969).

(²) G. Demazeau, *Thèse de 3ᵉ cycle*, Bordeaux, 1969.

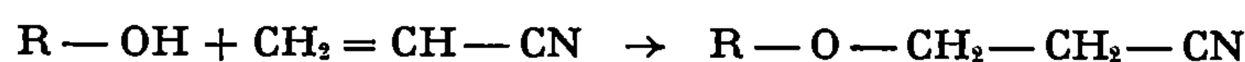
(³) J. Grannec, Communication privée.

(⁴) R. D. Shannon et C. T. Prewitt, *Acta Cryst.*, B, 25, 1969, p. 925.

(*Service de Chimie minérale structurale*
de la Faculté des Sciences
de Bordeaux
associé au C. N. R. S.,
351, *cours de la Libération,*
33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention de cyanoéthers par action de l'acrylonitrile sur les alcools terpéniques en présence de triton B. Obtention d'aldoéthers par réduction catalytique des cyanoéthers correspondants en présence de semicarbazide.* Note (*) de Mme ANDRÉE GAIFFE et M. JACQUES ARBELET, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés comportant des groupements CH_2 activés par une double liaison carbone-carbone, comme les composés carbonylés α et β non saturés, en présence de catalyseurs basiques, sont capables de provoquer des réactions d'addition. Ainsi les alcools terpéniques réagissent sur l'acrylonitrile suivant la réaction :



$$R—OH + CH_2=CH—CN \rightarrow R—O—CH_2—CH_2—CN$$

Des réactifs nucléophiles ou des anions sont capables de réagir sur le groupement nitrile (CN), activé, par la double liaison acrylique. Cette attaque se produit généralement sur le carbone situé en β de la double liaison.

Les catalyseurs utilisés sont généralement basiques. Dans le cas des alcools terpéniques de nombreuses expériences furent effectuées avec la baryte alcoolique, la potasse, la soude alcoolique, le méthylate et éthylate de sodium, des résines échangeuses d'ions et le triton B. Le triton B (hydroxyde de benzyltriméthylammonium) fut le catalyseur utilisé pour ces expériences.

MODE OPÉRATOIRE. — Dans un tricol de 500 cm³, muni d'un agitateur et d'un réfrigérant ascendant on introduit 0,5 mole de l'alcool terpénique,

TABLEAU I.

Alcool de départ.	Terpène cyanoéthylé.	É(tr.).	É(litt).	n_D^{23}	Rdt %.
Géraniol	Géranyloxypropionitrile	170/12	164/14	1,466	50
Nérol	Néryloxypropionitrile	182/36	175/9	1,471	42
Citronellol	Citronellyloxypropionitrile	172/28	145/10	1,455	35
Linalol	Linalyloxypropionitrile	173/36	–	1,466	17
Menthol	Menthyloxypropionitrile	162/22	159/17	1,459	47
Terpinéol	Terpinéloxypropionitrile	159/16	–	1,469	25
Fenchol	Fenchyloxypropionitrile	130/13	125/3	1,467	57
Bornéol	Bornyloxypropionitrile	150/9	165/3	1,472	50
iso-Bornéol	*iso*-Bornyloxypropionitrile	140/10	–	1,472	69
Tétrahydrogéraniol	Tétrahydrogéranyloxypropionitrile	145/10	159/17	1,440	36
Tétrahydrolinalol	Tétrahydrolinalyloxypropionitrile	136/12	–	1,452	7
Dihydromyrcénol	Dihydromyrcényloxypropionitrile		traces		

2 à 3 cm³ de triton B. On refroidit le tout et l'on ajoute goutte à goutte 0,5 mole d'acrylonitrile. Après addition complète, on chauffe 1 h à 40°, puis à 80° jusqu'à cessation du reflux de l'acrylonitrile [(1), (2)].

A notre connaissance cinq de ces composés n'ont pas été cités dans la littérature, trois autres n'ont pas été synthétisés à l'aide du triton B comme catalyseur, enfin les rendements ont été sensiblement améliorés.

TABLEAU II.

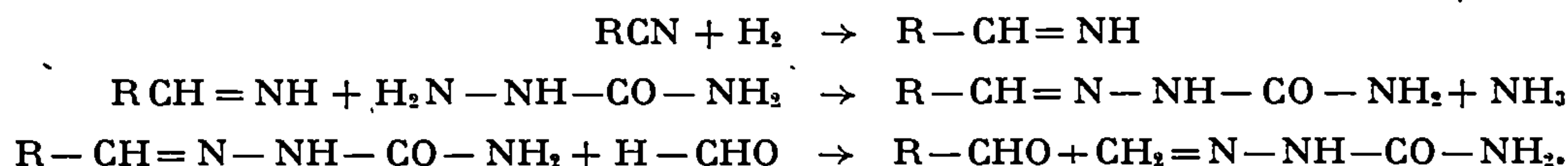
	É (°C).	É dimère (°C).	n_D^{23}.	Rdt %.	2.4-dinitro F (°C).	Semi-carbazones F (°C).
Tétrahydrogéranyloxypropanal...	$68/6_{10^{-2}}$	$70/1_{10^{-1}}$	1,473	40	–	–
Tétrahydronéryloxypropanal.....	$62/2_{10^{-2}}$	$70/2_{10^{-2}}$	1,476	45	–	–
Dihydrocitronellyloxypropanal ...	$73/6_{10^{-2}}$	$73/6_{10^{-2}}$	1,462	53	–	–
Tétrahydrolinaloxypropanal......	$70/2_{10^{-1}}$	$82/2_{10^{-1}}$	1,476	35	–	–
Menthyloxypropanal............	$98/3_{10^{-1}}$	$102/3_{10^{-1}}$	1,469	47	156	–
Dihydroterpinéloxypropanal......	$73/6_{10^{-2}}$	$78/6_{10^{-2}}$	1,479	42	–	–
Fenchyloxypropanal............	$68/5_{10^{-1}}$	$70/5_{10^{-1}}$	1,467	35	102	121
Bornyloxypropanal.............	$70/2_{10^{-2}}$	$70/2_{10^{-2}}$	1,476	32	158	143
iso-Bornyloxypropanal...........	$75/9_{10^{-2}}$	$77/1_{10^{-1}}$	1,472	29	–	–

Nous avons pensé qu'il serait intéressant de réduire ces cyanoéthers obtenus en aldoéthers, ces corps pouvant présenter un intérêt certain par leurs propriétés olfactives.

H. Plieninger (3) a mis au point une méthode d'obtention des aldéhydes par l'hydrogénation des nitriles en présence de nickel de Raney et de semicarbazide. Il se forme la semicarbazone de l'aldéhyde ayant la même chaîne carbonée que le cyanoéther de départ.

Nous avons utilisé cette méthode appliquée par Collonge et coll. à des nitriles hydroxylés [(4), (5), (6)] et par A. Gaiffe et C. Launay (7) aux cyanoéthers. L'échange avec une solution commerciale de formol (pH $\simeq$ 7) permet d'éviter les risques de coupures au niveau de la fonction éther.

La réaction peut se schématiser par les équations suivantes :



$$RCN + H_2 \rightarrow R-CH=NH$$
$$RCH=NH + H_2N-NH-CO-NH_2 \rightarrow R-CH=N-NH-CO-NH_2 + NH_3$$
$$R-CH=N-NH-CO-NH_2 + H-CHO \rightarrow R-CHO + CH_2=N-NH-CO-NH_2.$$

MODE OPÉRATOIRE. — Dans une fiole à hydrogéner d'un litre, on introduit successivement 0,3 mole de chlorhydrate de semicarbazide et 0,4 mole d'acétate de sodium dissous dans 200 cm³ d'eau. Puis on ajoute 0,1 mole de cyanoéther, de l'éthanol jusqu'à homogénéisation et environ 10 g de nickel de Raney. L'hydrogénation faite à la température ordinaire et à la pression atmosphérique, est poursuivie jusqu'à cessation complète de l'absorption de l'hydrogène, soit pendant 10 à 20 h. Après avoir éliminé le catalyseur par filtration, on obtient une solution de coloration bleue intense. On concentre cette solution en chassant l'alcool sous pression réduite. Dans quelques cas, la semicarbazone précipite. On ajoute 100 cm³ d'une solution commerciale de formol, soit environ 1,1 mole de formal-

déhyde. On obtient une solution limpide de coloration légèrement verte. On laisse reposer et l'on extrait à l'éther. On lave avec une solution saturée de bicarbonate de soude. L'extrait éthéré est séché sur sulfate de calcium anhydre. On chasse le solvant puis distille sous pression réduite l'aldoéther obtenu.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) H. A. BRUSON, *Organic Reactions*, 5, chap. 2, 1949.
(2) J. PLEAU PALLAUD, *Thèse*, Paris, mars 1969.
(3) H. PLIENINGER, Ger. n° 957.029, 31 janvier 1957.
(4) COLONGE, DESCOTES et PUTHET, *Comptes rendus*, 255, 1962, p. 2126.
(5) COLONGE, CONSTANTINI et DUCLOUY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2007.
(6) COLONGE et GUIGNES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3886.
(7) A. GAIFFE et C. LAUNAY, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1379.

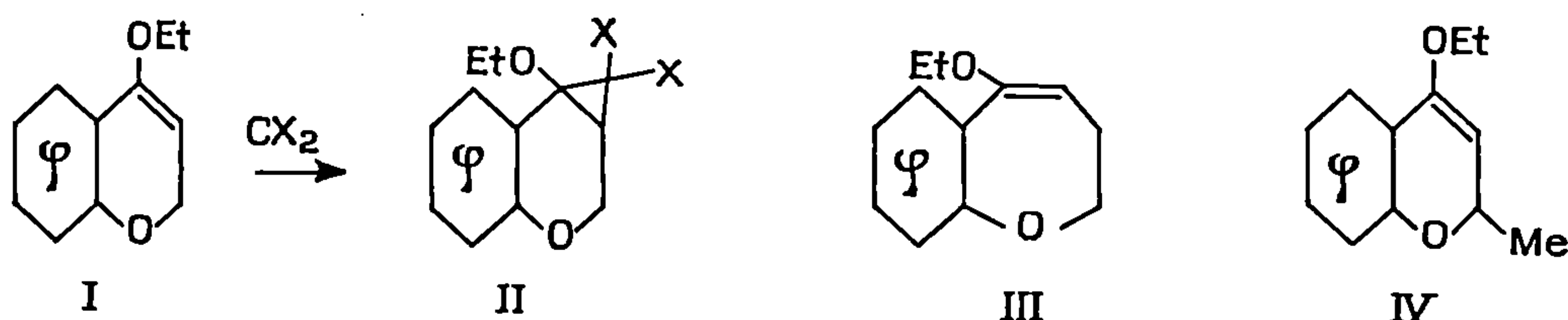
(*Laboratoire de Chimie organique appliquée,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Addition de dihalocarbènes sur l'éthoxy-4 2H-benzopyranne et sur le 4H-benzopyranne. Réactivité des produits obtenus.* Note (*) de Mlles **Bernadette Graffe** et **Marie-Claude Sacquet**, MM. **Guy Fontaine** et **Pierre Maitte**, présentée par M. Henri Normant.

L'addition des dihalocarbènes sur l'éther d'énol de la chromanone-4 conduit aux composés cyclopropaniques attendus, que l'on ne peut réduire sélectivement. Après réduction totale, la transposition thermique mène à l'éther d'énol de la méthyl-2 chromanone-4, et non à l'agrandissement de cycle. Les composés cyclopropaniques obtenus à partir du 4 H-chromène peuvent être réduits sélectivement, et même stéréosélectivement dans le cas du dérivé chloré. La réduction totale conduit à un spiro-2 cyclopropacoumaranne. Les conformations sont étudiées en R.M.N.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions étudié le comportement chimique et la stéréochimie des dihalo-1.1 cyclopropa-[*c*] benzopyrannes, obtenus par fixation de dihalocarbènes sur le 2H-benzopyranne. Nous avons complété cette étude en envisageant les cas de l'éthoxy-4 2H-benzopyranne et du 4H-benzopyranne. La présence d'un substituant modifiant la densité électronique sur la double liaison du Δ_3-chromène, dans le premier cas, pouvait conduire à des résultats différents de ceux précédemment acquis. Il était utile aussi d'étudier l'action des halogénocarbènes sur le Δ_2-chromène, maintenant très accessible ([2]).

1. Cas de l'éthoxy-4 2H-benzopyranne. — L'éthoxy-4 2H-benzopyranne, (I), éther d'énol de la chromanone-4, est préparé à partir de l'acétal de cette cétone. Il fixe quantitativement le dibromocarbène, préparé selon Seyferth ([3]), et le dichlorocarbène obtenu selon Parham et Huestis ([4]), conduisant aux dihalo-1.1 cyclopropa-[*c*] éthoxy-4 benzopyrannes (II), X = Br ou Cl.



Seul le dérivé dichloré est distillable sans décomposition sous vide. La réduction totale de (II), X = Cl, par le sodium dans le méthanol aqueux selon Bertrand ([5]) conduit à (II), X = H, quantitativement. Par contre, les essais de réduction sélective par l'aluminohydrure de lithium n'ont pas donné de résultats satisfaisants : (II), X = Cl reste inchangé après 90 h à ébullition de l'éther, et (II), X = Br conduit à un mélange complexe. Le même réactif avait permis de réduire sélectivement les dihalo-1.1 cyclopropa-[*c*] benzopyrannes ([1]). Le composé (II), X = Br, pouvait être

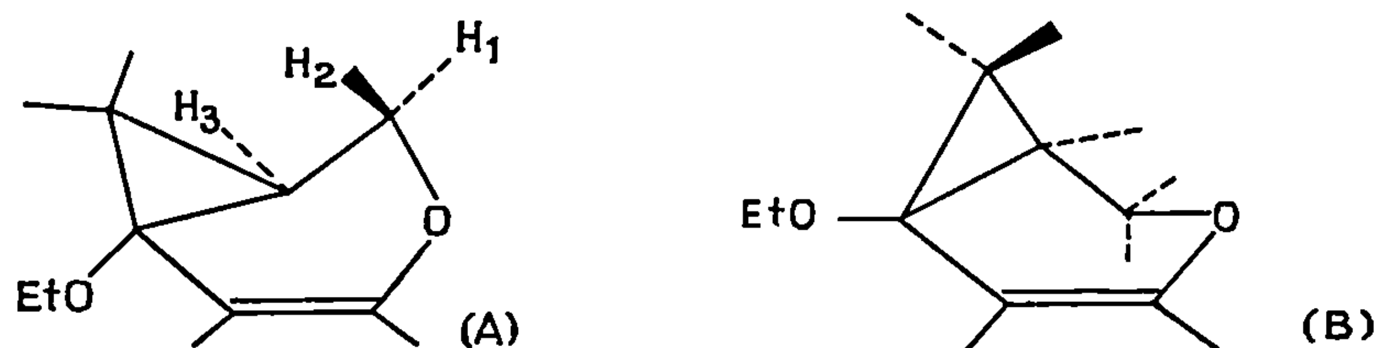
comparé à celui obtenu par Birch ([6]) à partir d'éther d'énols stéroïdes. Toutefois, les ions Ag^+ dans le méthanol ne conduisent pas à l'agrandissement de cycle, observé aussi à partir du Δ_3-chromène; le fait que le groupe éthoxyle de (II) soit en position benzylique peut justifier ce comportement particulier.

La transposition thermique de (II), X = H, devait normalement conduire à l'éthoxy-5 Δ_4-homochromène (III); nous n'avons pu déceler ce produit : il se forme de l'éthoxy-4 méthyl-2 Δ_3-chromène (IV). Une réaction analogue a été observée par Schweizer et Shepers ([7]) dans le cas de l'analogue de (III) non éthoxylé, mais en milieu basique. Chauffé dans les mêmes conditions que (II), X = H, l'éther d'énol de l'homochromanone-5 reste inaltéré, alors que Schweizer avait observé la régression de cycle à partir du Δ_4-homochromène. La transposition semble donc se faire à partir du composé cyclopropanique.

L'étude conformationnelle des composés (II), X = Cl, Br et H a été faite par R. M. N. du proton. Nous avons noté les valeurs suivantes des déplacements chimiques (10^{-6} par rapport au TMS) et des couplages (en cycles par seconde).

X = Br.	X = Cl.	X = H.
H-1, H-2 : 4,4 multiplet	H-1, H-2 : 4,4 doublet	H-1, H-2 : 4,0 multiplet, 8 raies; H-3 multiplet non analysable, recouvert par les H cyclopropaniques
H-3 : 2,25 quadruplet	H-3 : 2,16 triplet	
J_{1-3} : 5,4	$J_{1-3} = J_{2-3} = 4,2$	
J_{2-3} : 3,2		
J_{1-2} : 12		

L'examen des modèles moléculaires montre la possibilité d'existence des deux conformations (A) et (B).



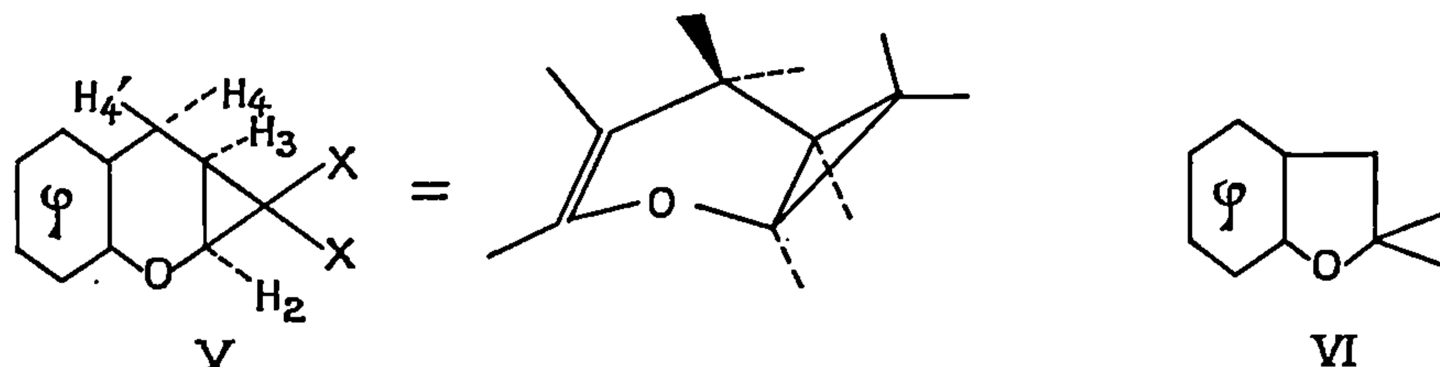
Pour X = Br, le signal des deux protons en -2 permet de conclure à une conformation bloquée. Il est logique d'admettre qu'il s'agit de la forme (A), qui comporte le plus grand éloignement entre halogène et doublet *p* de l'oxygène. La présence du groupe éthoxyle en -4 ne peut qu'augmenter la répulsion brome-oxygène.

Pour X = H, les protons en -2 donnent un multiplet correspondant à la partie AB d'un spectre ABX comme précédemment, mais avec des couplages très différents : il est donc vraisemblable que la conformation est bloquée selon (B) : les contraintes stériques sont moins grandes dans cette forme, notamment entre les hydrogènes en -2 et au sommet du cyclopropane.

Pour X = Cl, les hydrogènes en -2 sont magnétiquement équivalents, il faut donc admettre que la molécule oscille entre les deux formes (A) et (B). Dans le cas présent, la répulsion chlore-oxygène ne suffit plus à bloquer la molécule dans la conformation (A).

Ainsi le comportement chimique, et les conformations des éthoxy-4 cyclopropa-[*c*] benzopyrannes sont nettement différents de ceux des composés non éthoxylés précédemment étudiés.

2. CAS DU 4H-BENZOPYRANNE. — Le dichlorocyclopropa-[*b*] benzopyranne (V), X = Cl, avait déjà été préparé par Parham et Huestis [4].



Ils décrivent le signal des hydrogènes en -4 comme un doublet, ce qui laisserait supposer une conformation souple. En fait, nous observons la partie AB d'un spectre ABX, correspondant à une structure bloquée : multiplet centré à $3{,}0.10^{-6}$, avec

$$J_{4\text{-}4'} = 18\ \text{c/s},\quad J_{3\text{-}4} = 1{,}4\ \text{c/s}\ cis,\quad J_{3\text{-}4'} = 9{,}6\ \text{c/s}\quad \text{et}\quad J_{2\text{-}3} = 8{,}5\ \text{c/s},$$

ce qui est bien la valeur attendue [8].

Le composé (V), X = Br, a été préparé selon [3]. Il n'est pas distillable.

L'hydrure de sodium dans le THF laisse (V), X = Cl ou Br inaltéré, mais la réduction par l'aluminohydrure de lithium permet d'atteindre les dérivés monohalogéno cyclopropaniques. Pour X = Cl, cette réduction est stéréosélective, et le chlore est situé du côté de l'oxygène (dérivé *cis*) : l'attaque par l'ion hydrure se fait donc du côté le plus dégagé de la molécule, son approche n'étant pas gênée par l'oxygène. Pour X = Br, on n'observe plus cette stéréospécificité, et obtient des quantités équivalentes de composés monobromés *cis* et *trans*, à côté d'un peu du produit initial. Or, l'étude R. M. N. de (V), X = Br, montre que l'on a la même forme bloquée que pour X = Cl :

$$J_{4\text{-}4'} = 18\ \text{c/s},\quad J_{3\text{-}4} = 1{,}6\ \text{c/s},\quad J_{3\text{-}4'} = 9{,}4\ \text{c/s}\quad \text{et}\quad J_{2\text{-}3} = 8{,}5\ \text{c/s},$$

mais il est possible que cette forme soit un peu plus aplatie par suite de la répulsion brome-oxygène : on note des valeurs un peu différentes des $J_{3\text{-}4}$. L'approche des ions hydrure pourrait alors se faire d'un côté comme de l'autre, les plans du cyclopropane et du benzène étant presque parallèles.

La réduction totale de (V), X = Cl, par le sodium dans le méthanol aqueux, donne bien (V), X = H, identifié par son spectre R. M. N. et qui

présente aussi une structure bloquée, mais il est accompagné du composé spirannique (VI), séparable par C. P. V. préparative. Le spectre R. M. N. de (VI) comporte quatre protons cyclopropaniques et deux protons en position benzylique. Nous avons obtenu le composé (V), X = H, comme produit unique par réaction de Simmons-Smith [9] sur le 4H-benzopyranne. Le mécanisme de la régression de cycle observée dans la réduction de (V), X = Cl, est actuellement à l'étude.

Les essais de réarrangement thermique de (V), X = H, ont laissé le composé inaltéré. (V), X = Cl, est stable à la distillation, et est complètement résinifié par les sels d'argent dans le méthanol. Par contre, le tertio-amylate de sodium permet l'agrandissement de cycle en *t*-amyloxy-2 chloro-3 dihydro-2.5 benzoxépine.

La présente Note sera complétée par l'étude de l'action des carbènes sur les homochromènes.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) C. Marcaillou, G. Fontaine et P. Maitte, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 846.

(2) P. Ropiteau et P. Maitte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1715.

(3) D. Seyferth et J. M. Burlitch, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 127.

(4) W. E. Parham et L. D. Huestis, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 813.

(5) M. Bertrand, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2783.

(6) A. J. Birch, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 4234.

(7) E. E. Schweizer et R. Shepers, *Tetrahedron Letters*, 1963, p. 979.

(8) H. M. Hutton et T. Shaeffer, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 875.

(9) R. S. Shank et H. Schechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1825.

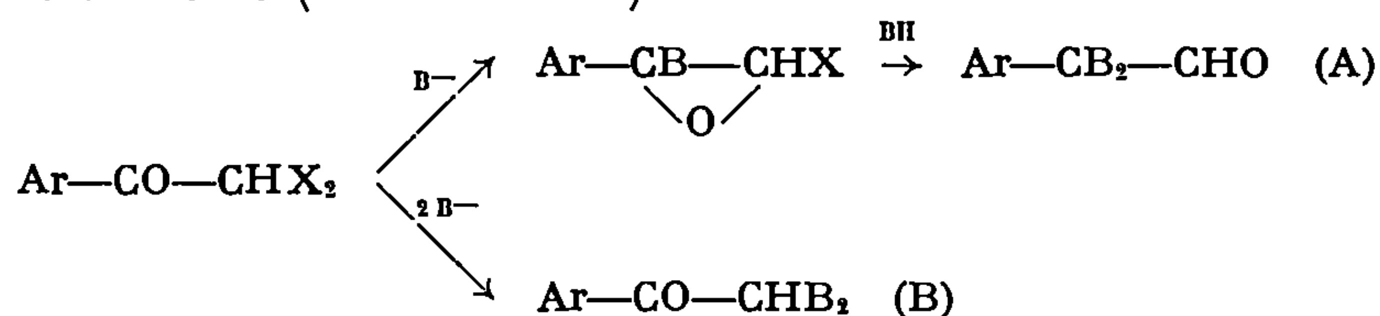
(*Laboratoire de Chimie XIV,*
Faculté des Sciences,
8, *rue Cuvier*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des alcoolates alcalins sur les α, α-dihalogénoacétophénones*. Note (*) de MM. **Claude Raulet** et **Émile Levas**, présentée par M. Henri Normant.

L'action des solutions alcooliques de MeONa et EtO Na sur C_6H_5—CO—CHX_2 (X=Br ou Cl) mène aux aldéhydes C_6H_5—$C(OR)_2$—CHO et non aux cétones C_6H_5—CO—$CH(OR)_2$. Action sur ces aldéhydes de $P(C_6H_5)_3$=CH—CO_2Et, $P(C_6H_5)_3 + CCl_4$ et $P(C_6H_5)_3 + CBr_4$.

Le but de cette Note est de signaler une anomalie facilement prévisible, mais non encore décrite à notre connaissance, du comportement des cétones Ar—CO—CHX_2 (X=Cl ou Br) vis-à-vis des solutions alcooliques de méthylate et d'éthylate de sodium.

L'action des agents nucléophiles sur les cétones α-halogénées a déjà fait l'objet de très nombreuses études (1). On peut prévoir pour les dihalogénoacétophénones (qui ne peuvent, en l'absence d'hydrogène en α', donner facilement lieu à une transposition de Faworsky) une addition facile au carbonyle des agents fortement basiques avec formation d'un époxyde suivie éventuellement d'une solvolyse (mécanisme A), de préférence à une substitution directe (mécanisme B) :



Dans le cas de l'hydrolyse par une solution aqueuse de soude, ces deux mécanismes mènent évidemment au même produit, le phénylglyoxal qui se réarrange immédiatement en acide mandélique (2); par contre, dans le cas de l'action des solutions d'alcoolates, on peut *a priori*, obtenir selon le cas un aldéhyde-acétal ou la cétone-acétal isomère.

D'après la littérature, l'action des alcoolates sur les dihalogénoacétophénones mène aux acétals-cétones C_6H_5—CO—$CH(OR)_2$: l'acétal méthylique serait ainsi obtenu avec un rendement de 61 % à partir de C_6H_5—CO—$CHCl_2$ (3) tandis que C_6H_5—CO—$CHBr_2$ mènerait à l'acétal éthylique avec un rendement non précisé, la distillation s'accompagnant « d'une décomposition considérable et de la formation d'une grande quantité de goudron » (4). Signalons également que d'après Madelung et Oberwegner (5), il se formerait au cours de l'action de MeONa sur la dibromacétophénone, non seulement l'acétal-cétone, mais également d'assez grandes quantités de bromoforme, d'acide benzoïque, de benzoate de méthyle et d'un composé $É_{14}$ 118° pour lequel ils proposent, sans la justifier, la formule C_6H_5—C═══C—OCH_3 (avec pont O entre les deux C).

Une nouvelle étude de ces condensations nous a montré qu'elles menaient en

fait aux aldéhydes acétals $C_6H_5-C(OR)_2-CHO$, la réaction s'accompagnant en particulier dans le cas de $C_6H_5-CO-CHBr_2$ de la formation d'une assez grande quantité de produits supérieurs et de produits de dégradation.

1° Action des alcoolates sur $C_6H_5-CO-CHCl_2$. — En mélangeant vers 0° les quantités théoriques de deux solutions alcooliques de cétone et d'alcoolate de sodium (100 à 150 cm³ d'alcool au total pour 0,1 mole de cétone), on obtient par distillation, après un repos d'une nuit à température ordinaire et les traitements habituels, les deux acétals $C_6H_5-C(OR)_2-CHO$ (R = Me ou Et) avec des rendements respectifs de 58 et 42 %.

R = Me : $É_{14}$ 115-116°; n_D^{25} 1,5035; d_4^{25} 1,102.

R = Et : $É_1$ 79,5-80°,5; n_D^{25} 1,4885; d_4^{25} 1,038.

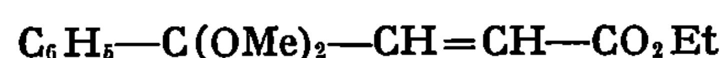
La structure de ces liquides incolores, réduisant la liqueur de Fehling et le nitrate d'argent ammoniacal, a pu être établie de façon indubitable par spectrographie infrarouge et de R. M. N. et confirmée en les utilisant comme point de départ de nouvelles synthèses.

Spectres (en solution dans CCl_4) : ν_{CO} 1747 cm⁻¹; ν_{CHO} 2 810 (R = Et) et 2 812 cm⁻¹ (R = Me); 10^6 δ_{CHO} (par rapport au T. M. S.) : 9,36 (R = Me) et 9,39 (R = Et).

Nous avons étudié l'action sur l'acétal méthylique :

a. de C_6H_5-MgBr : obtention après hydrolyse chlorhydrique de la benzoine (Rdt 83 %);

b. de $(C_6H_5)_3P=CH-CO_2Et$: obtention de l'ester


$$C_6H_5-C(OMe)_2-CH=CH-CO_2Et$$

avec un rendement de 83 %, liquide incolore, $É_{0,6}$ 113-114°, n_D^{19} 1,5080, $d_4^{19,5}$ 1,086; son hydrolyse sulfurique à température ordinaire en milieu eau-dioxanne mène à l'ester-cétone correspondant, liquide jaune, $É_{1,2}$ 128-129°, $n_D^{23,5}$ 1,5430, $d_4^{23,5}$ 1,111, Rdt 74 %, tandis que l'action de l'acide formique à chaud en présence d'une trace de H_2SO_4 concentré conduit directement à l'acide benzoylacrylique, F 95-97°. Les spectres infrarouge et de R. M. N. permettent d'attribuer aux trois composés précédents la configuration *trans*;

c. de $(C_6H_5)_3P=CCl_2$ et de $(C_6H_5)_3P=CBr_2$, c'est-à-dire selon deux méthodes récentes ([5]) d'une solution de $(C_6H_5)_3P$ dans CCl_4 ou de $(C_6H_5)_3P + CBr_4$ dans CH_2Cl_2. Nous avons suivi le cours de ces réactions par spectrographies infrarouge et de R. M. N.

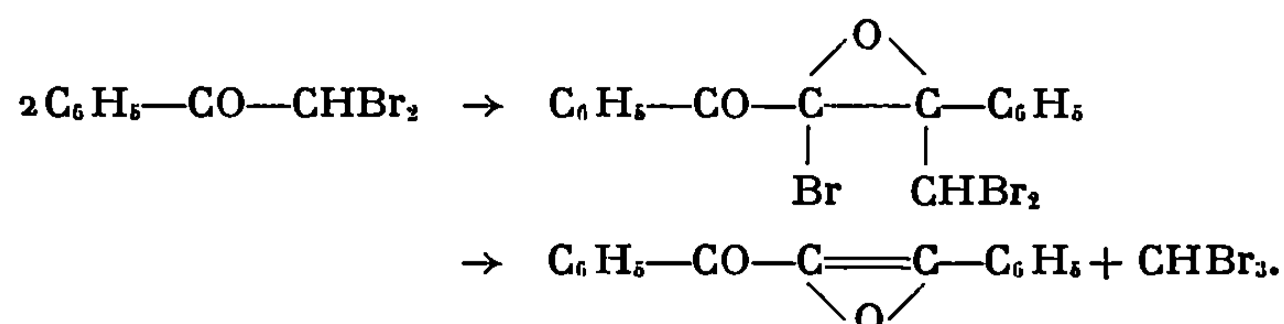
La première réaction est relativement lente et n'est pratiquement terminée qu'après 7 h de chauffage à 65°. Elle mène normalement à l'acétal $C_6H_5-C(OMe)_2-CH=CCl_2$ (isolé par distillation avec un rendement de 60 à 65 %), liquide jaune pâle, $É_5$ 114-115°, n_D^{20} 1,5320, d_4^{20} 1,227, transformé par formolyse ou hydrolyse chlorhydrique en la dichlorovinylcétone $C_6H_5-CO-CH=CCl_2$ déjà préparée par d'autres méthodes ([6]).

L'action de CBr_4 en présence de $P(C_6H_5)_3$ est beaucoup plus rapide que celle de CCl_4 ; effectuée à 0° et en atmosphère d'azote, elle s'accompagne d'une désacétalisation et mène directement, au bout de 5 mn environ, à la cétone $C_6H_5—CO—CH{=}CBr_2$ comme le montrent les spectres du mélange : disparition sur le spectre infrarouge de la bande C=O de l'aldéhyde-acétal avec apparition concomitante dans la région des doubles liaisons des trois bandes fortes 1672 (CO), 1596 et 1555 cm^{-1} (C=C) de la dibromovinylcétone, tandis que le spectre de R. M. N. met en évidence la formation de bromure de méthyle. La cétone, F 43-43°,5, isolée avec un rendement de 58 %, est bien identique à un échantillon que nous avions préparé antérieurement à partir du bromure d'acide $CBr_2{=}CH—COBr$ (7).

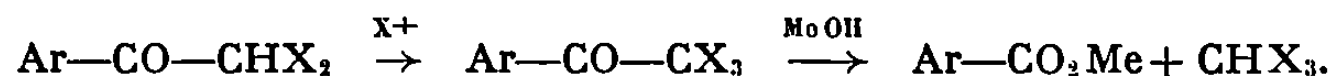
2° Action des alcoolates sur $C_6H_5—CO—CHBr_2$. — Il y a une assez grande différence de comportement entre la dichloro et la dibromoacétophénone.

a. Action de MeONa. — Dans les conditions utilisées pour la dichloracétophénone comme dans les conditions de l'essai de Madelung (2,35 mole de MeONa par mole de cétone et temps de réaction de 5 h à 0°), la réaction ne consomme qu'une partie de l'alcoolate mis en œuvre (1,2 à 1,4 mole par mole de cétone) bien que les spectres de R. M. N. révèlent la disparition totale de l'halogénocétone. Nos résultats confirment ceux de Madelung en ce qui concerne la formation d'assez grandes quantités d'acide benzoïque, de benzoate de méthyle et de bromoforme ; par contre, le seul autre produit isolable par distillation, avec d'ailleurs un faible rendement (9-10 %), est l'aldéhyde-acétal $C_6H_5—C(OMe)_2—CHO$ dont le point d'ébullition correspond à celui du supposé oxyde d'acétylène.

Pour interpréter la formation de $CHBr_3$, Madelung propose un schéma réactionnel qui nous paraît très improbable :



Nous pensons que l'on peut très simplement rendre compte de la formation de ce composé et de celle du benzoate de méthyle (observée également mais en moindre quantité dans le cas de la dichloracétophénone) en généralisant une observation faite au cours de l'étude de certaines cétones monohalogénées [*voir* Tchoubar (1)] : déshalogénation en milieu basique d'une partie de la dihalogénocétone avec formation du cation X^+ qui transforme une autre partie de la cétone en trihalogénocétone dégradée en benzoate par la solution alcoolique de CH_3ONa (3) :



$$Ar—CO—CHX_2 \xrightarrow{X^+} Ar—CO—CX_3 \xrightarrow{MeOH} Ar—CO_2Me + CHX_3.$$

b. Action de EtONa. — Le rendement en aldéhyde-acétal, bien que supérieur à celui obtenu dans le cas de MeONa, reste faible. La répétition de l'essai de Evans et Parkinson, ne nous a donné qu'un rendement en produit *brut* de l'ordre de 20 %. Comme dans le cas précédent, il y a formation de $CHBr_3$, de benzoate d'éthyle et d'une grande quantité de produits supérieurs.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) *Voir*, en particulier, les articles généraux de B. Tchoubar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 1363 et A. S. Kende, *Organic Reactions*, 11, 1960, p. 261.

(2) E. B. Ayres et C. R. Hauser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 1095. Sur le mécanisme de la transposition en acide mandélique, *voir* W. E. Doering, T. I. Taylor et E. F. Schoenewaldj, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 455; O. K. Neville, *Ibid.*, 70, 1948, p. 3499.

(3) J. Houben et W. Fischer, *Ber. d. chem. Ges.*, 64, 1931, p. 2636.

(4) W. L. Evans et C. R. Parkinson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 35, 1913, p. 1770.

(5) F. Ramirez, N. B. Desaï et N. Mc Kelvie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1745; R. Rabinowitz et R. Marcus, *Ibid.*, 84, 1962, p. 1312.

(6) M. Julia, *Ann. Chim.*, 1950, p. 635; A. Le Coq, M. Levas et E. Levas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2134.

(7) C. Raulet et M. Levas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1963, p. 2147.

(8) W. Madelung et M. E. Oberwegner, *Annalen*, 490, 1931, p. 201.

(*Laboratoire de Chimie organique C,*
Faculté des Sciences
de Rennes,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes,*
Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse dans la série des dialcoylamino-2 thiazoles.* Note (*) de MM. ALAIN FRIEDMANN et JACQUES METZGER, transmise par M. Max Mousseron.

Dix dialcoylamino-2 thiazoles, substitués ou non en position 5, sont décrits. On précise leurs modes de synthèse et leurs propriétés fondamentales.

Afin d'étudier la réactivité de l'atome de carbone en position-5 du cycle thiazolique, nous avons été amenés à préparer les diméthylamino-2, pipéridino-2, morpholino-2 et diméthylamino-2 carbométhoxy-5 thiazoles. Nous décrivons ces derniers en précisant leurs modes de synthèse et leurs propriétés fondamentales.

1. SYNTHÈSES ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES. — La méthode de cyclisation de Hantzsch ([1]), réaction d'un aldéhyde ou d'une cétone α-halogénés, avec la thiourée est utilisée. La diméthylthiourée [([2]), ([3])] est obtenue par addition d'hydrogène sulfuré sur une solution alcoolique de diméthylcyanamide; le formylchloracétate de méthyle ([4]) résulte de la réaction du formiate de méthyle avec le monochloro-acétate de méthyle ([5]) en solution éthérée. La réaction d'un halogéno-2 thiazole avec une amine secondaire ([6]) est appliquée dans le cas du pipéridino-2 et du morpholino-2 thiazoles.

Thiazole préparé.	Réactif.	Rdt %.
Diméthylamino-2 [([7]), ([8])]	Chloracétaldéhyde	75 (litt. : 72)
Diméthylamino-2 carbométhoxy-5	Formylchloracétate de méthyle	70
Pipéridino-2 ([9])	Bromo-2 thiazole et pipéridine	80
Morpholino-2	Bromo-2 thiazole et morpholine	60

Les dialcoylamino-2 thiazoles ainsi préparés sont des liquides, insolubles dans l'eau, hygroscopiques et très visqueux; le diméthylamino-2 carbométhoxy-5 est un solide. Les propriétés de ces composés sont les suivantes :

Thiazoles.	Inéice n_D^{25}.	É (°C/mmHg).	F (°C).	F picrate (°C).
Diméthylamino-2	1,5530	89/20	–	165
Diméthylamino-2 carbométhoxy-5	–	–	201	–
Pipéridino-2	1,5690	140,5/18	–	145
Morpholino-2	1,5760	158/10	–	135

2. RÉACTIVITÉ. — A. *Réactivité du diméthylamino-2 carbométhoxy-5 thiazole.* — Nous avons réalisé la synthèse, par substitution nucléophile, de plusieurs dérivés du diméthylamino-2 carbométhoxy-5 thiazole.

Thiazole utilisé.	Produits obtenus.	F (°C).	Rdt %.
Diméthylamino-2 carbométhoxy-5.........	Acide diméthylamino-2 thiazolyl-5 carboxylique	198	50
	Diméthylamino-2 hydrazido-5	140	75
	Diméthylamino-2 carboxamido-5	205	50

L'amide est préparé par ammonolyse à froid de l'ester méthylique en solution alcoolique; l'hydrazide résulte de la condensation à chaud de l'ester méthylique et de l'hydrazine en milieu hydroalcoolique.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés en phase solide dans KBr sur un appareil « Perkin-Elmer », modèle 125.

B. *Nitration.* — La nitration des diméthylamino-2, pipéridino-2 et morpholino-2 thiazoles, effectuée à froid et avec un mélange sulfonitrique (80 % acide sulfurique et 20 % acide nitrique) conduit aux dérivés nitrés en position-5 du cycle thiazolique.

Thiazoles.	F (°C).	Rdt %.
Diméthylamino-2 nitro-5 (10)........	159-161	70 (litt. : 70)
Pipéridino-2 nitro-5................	91	75
Morpholino-2 nitro-5...............	132	75

Les spectres de R. M. N. effectués dans le chloroforme deutérié, ont été enregistrés sur un appareil « Varian » A 60 (11); les concentrations en thiazole sont de l'ordre de 5 % en poids, le T. M. S. étant utilisé comme référence interne.

On a décrit dans un précédent mémoire (12) les spectres de masse de certains nitrothiazoles, enregistrés au moyen d'un appareil « AEI », MS 9.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) R. C. ELDERFELD, *Heterocyclic Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 5, 1957, p. 495.

(2) M. SCHENK et F. V. GRAEVENITZ, *Z. physiol. Chem.*, 141, 1924, p. 138.

(3) O. WALLACH, *Chem. Ber.*, 32, 1874, p. 1899.

(4) HERMANN et E. FAITH, U. S. 2.405.820, 13 août 1946.

(5) BLATT, *Organic Syntheses*, John Wiley and Sons, 2, 1967, p. 263.

(6) N. SCHEINKER et I. POSTOVSKII, *Zh. fiz. Khim.*, 31, 1957, p. 214-226.

(7) E. WALETZKY, U. S. 2.547.677, 3 avril 1951.

(8) Y. GARREAU, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1954, p. 1053.

(9) E. ANSTUTZ et T. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 4773.

(10) MORTON-KLEIMAN, S. S. 2.510, 893, 6 juin 1950.

(11) H. J. M. DOU, A. FRIEDMANN, G. VERNIN et J. METZGER, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 714.

(12) A. FRIEDMANN, G. SALMONA, G. CURET, R. PHAN TAN LUU et J. METZGER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 273.

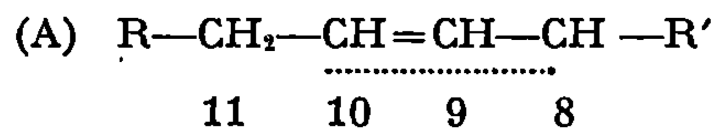
(*Laboratoire de Structure et Réactivité en série hétérocyclique, associé au C. N. R. S., Département de Chimie organique, Faculté des Sciences, 13-Marseille, Bouches-du-Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude des hydroperoxydes formés par autoxydation de l'oléate et de l'élaidate de méthyle, et mise en évidence d'hydroperoxydes* cis-*α-éthyléniques.* Note (*) de Mlle JACQUELINE MERCIER, présentée par M. Georges Champetier.

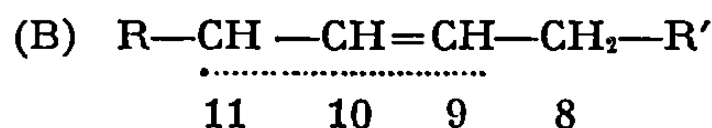
Les monohydroperoxydes obtenus par autoxydation du *cis*-octadécen-9-oate de méthyle sont constitués par un mélange de quatre hydroperoxydes Δ *trans* isomères et deux hydroperoxydes Δ *cis* isomères, ces derniers conservant la double liaison en position 9. Par contre, après autoxydation du *trans* octadécen-9-oate de méthyle, on n'isole que le mélange des quatre hydroperoxydes Δ *trans*.

Nous avons isolé les monohydroperoxydes formés par autoxydation des esters méthyliques d'acide octadécen-9-oïque *cis* et *trans* purs (oléique et élaïdique), dans le but d'étudier un réarrangement particulier de ces peroxydes et avons été amenée à reprendre l'étude des hydroperoxydes mêmes.

La réaction d'oxydation en chaîne commence avec la formation d'un radical par arrachement d'un H sur le carbone situé en α de la double liaison — soit sur le carbone 8, soit sur le carbone 11 — d'où la formation de deux radicaux allyliques isomères

(A) 

et

(B) 

L'oxygène réagit très rapidement en se fixant, soit sur le carbone 8 ou 10 du radical (A), soit sur le carbone 9 ou 11 du radical (B).

Il a été montré que le radical allylique possédant une structure plane, le réarrangement après addition de O_2, se faisait avec retournement au niveau de la double liaison *cis* et que les hydroperoxydes issus de cette réaction étaient *trans*-éthyléniques. C'est le cas de l'oléate de méthyle dans lequel l'autoxydation entraîne la formation d'hydroperoxyde Δ *trans*, mais aussi d'un autre hydroperoxyde que nous allons identifier au Δ *cis*. Dans ce cas, la réaction de fixation de l'oxygène serait plus rapide que la mise dans le plan du radical, gênée par la longueur de la chaîne et les seuls isomères de position possibles sont les hydroperoxydes 8 et 11, la double liaison restant en position 9-10, ce que nous allons montrer.

L'identification des isomères de position des hydroperoxydes Δ *trans*, déjà effectuée par l'étude des cétoesters correspondants (1), et des produits de coupure après réduction (2) sera confirmée par nos analyses.

Après autoxydation, réalisée par barbotage d'oxygène sec, sous lumière diffuse, à des températures constantes de 40 ou 50°C, jusqu'à des teneurs

en peroxydes d'environ 10 %, l'extraction des produits oxygénés plus polaires est faite par épuisement de la solution hexanique des esters oxydés au moyen d'une solution méthanol-eau (9 vol/1 vol). Plus de 90 % des hydroperoxydes présents sont ainsi récupérés dans la phase méthanolique. Le concentré obtenu est séparé en ses divers constituants (époxy-esters et produits de décomposition) par chromatographie préparative sur couche mince ou sur colonne de silice (élution par des mélanges oxyde d'éthyle-éther de pétrole 40-60). On récupère ainsi les hydroperoxydes totaux. La chromatographie sur couche mince de silice imprégnée de nitrate d'argent nous a permis de mettre en évidence la présence d'un seul groupe d'hydroperoxydes à partir d'élaidate de méthyle autoxydé et celle de deux groupes d'hydroperoxydes à partir de l'oléate avec une forte majorité de ceux extraits de l'élaidate.

Le produit le plus abondant a été facilement purifié. Il représente 85 ± 2 % de la totalité des peroxydes extraits de l'oléate (dans les conditions expérimentales précisées). Il a été identifié au mélange d'hydroperoxydes Δ *trans* déjà étudié.

Le produit de R_f le plus bas a été concentré par chromatographies successives et nous avons finalement obtenu un peroxyde correspondant à 15 ± 2 % de la totalité et contenant 90 % d'hydroperoxydes Δ *cis* non encore identifiés dans les produits d'autoxydation des esters d'acides gras monoéthyléniques *cis*.

La réduction sélective de la fonction hydroperoxyde en hydroxy par le borohydrure de sodium dans le diglyme, suivie d'une hydrogénation catalytique de la double liaison, nous a permis l'étude des isomères de position par une modification de la méthode chromatographique de Morris ([3]).

Les hydroperoxy trans *octadécenoates donnent en quantités égales les isomères hydroxy* 8, 9, 10 et 11 *octadécanoates.*

Les hydroperoxy cis *octadécenoates donnent uniquement les isomères hydroxy* 8 *et* 11 *octadécanoates en proportions égales.*

ÉTUDE DE QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DE CES HYDROPEROXYDES. — Étant donné l'éloignement entre la fonction carboxyle et l'ensemble double liaison-fonction hydroperoxy, les quatre isomères *trans* se comportent de façon identique et il en est de même pour les deux isomères *cis*.

Polarographie. — La réduction de la fonction hydroperoxy à l'électrode à gouttes de mercure, se produit aux potentiels suivants pour les deux groupes d'hydroperoxydes (que nous désignerons par HP Δ *cis* et HP Δ *trans*) :

E 1/2 par rapport à l'électrode au calomel saturée [conditions opératoires décrites dans ([4])],

HP Δ *trans* : $E_{1/2} = -0{,}91$ V,
HP Δ *cis* : $E_{1/2} = -0{,}94$ V.

La teneur en (OOH) de HP Δ *cis* déterminée par la mesure du courant de diffusion I_d serait supérieure à 95 % : l'impureté est en majeure partie de l'hydroperoxyde Δ *trans*.

Spectres ultraviolets. — La bande d'absorption de la double liaison qui se situe au-dessous de 220 mμ est seule présente.

Spectres infrarouges. — Nous avons porté dans le tableau I les positions des bandes caractéristiques des deux hydroperoxydes.

TABLEAU I.

	OH « stretching ».	CH (CH=CH) « stretching ».	C=C « stretching ».	C—O (C—OOH) « stretching ».	CH (CH=CH) déform. *trans*.	O—O déform.
HP Δ (cm^{-1}) :						
trans.......	3 550 3 450	3 005 (très faible)	1660	1330	970	865
cis.........	3 550 3 450	3 005	1650	1330	–	860 + intense

Ces spectres ont été effectuées dans CCl_4 à des concentrations comprises entre 0,1 et 0,01 M, et sur le liquide pour la détermination de la bande de déformation de l'oxygène peroxydique. La bande d'association intermoléculaire de OH (3 450 cm^{-1}) disparaît pour les concentrations $\leq$ 0,01 M. D'autre part, la comparaison avec les spectres d'hydroperoxydes saturés et la constatation d'une variation linéaire de l'intensité de la bande à 3 550 cm^{-1} en fonction de la concentration (entre 0,01 et 0,1 M) nous incite à penser que la bande de OH dit « libre » est déplacée par suite d'une association intramoléculaire de la liaison avec les électrons de la double liaison. La bande de déformation de OH n'apparaît pas.

Spectres R. M. N. — Les déplacements chimiques (δ en parties par million) des différents protons caractéristiques sont portés dans le tableau II.

TABLEAU II.

HP Δ *trans* : H_c—OO—C(R′)(H_b)—C(H_B)=C(H_A)—C(H_a)(H_a)—R

HP Δ *cis* : R—C(H_a)(H_a)—C(H_A)=C(H_B)—C(H_b)(R′)—OO—H_c

	H_A.	H_B.	H_a.	H_b.	H_c.
HP Δ *trans*.............	5,57	5,25	2,1	4,12	7,8
HP Δ *cis*...............	5,67	5,25	2,1	4,55	7,9

La différence la plus marquée est le déblindage plus important du proton H_b de l'hydroperoxyde Δ *cis*, qui se présente sous forme d'un quartet assez élargi.

La structure fine de la bande des deux protons de la double liaison donne neuf pics pour HP Δ *trans* et huit pour HP Δ *cis*. Le spectre théo-

rique de l'hydroperoxyde Δ *trans* a été calculé par Hall [5] en tenant compte des constantes de couplage des deux systèmes ABX que représentent les protons H_a, H_A, H_B et H_A, H_B, H_b. Cet auteur retrouve la valeur $J_{AB\,trans} = 15{,}6$ c/s. Dans le cas du dérivé Δ *cis*, si les trois protons H_a, H_A, H_B représentent un système ABX, les protons H_A, H_B, H_b représentent alors un système ABC (la dissymétrie du spectre le confirme). Effectuant un calcul très approximatif, en considérant deux systèmes ABX, nous retrouvons les huit pics pour les deux protons de la double liaison et une constante $J_{AB\,cis} = 11$ c/s. Les valeurs trouvées pour l'oléate et l'élaidate sont 10,6 et 15,2 c/s [6].

Enfin nous obtenons le pic du proton de la fonction hydroperoxy vers 8.10^{-6}. Il a été montré que ce déplacement variait avec la concentration [7], mais fait absolument inexpliqué, ce pic se présente sous forme d'un doublet pour HP Δ *cis* et d'un triplet pour HP Δ *trans*.

Nous avons montré l'existence, dans l'oléate de méthyle autoxydé, d'hydroperoxydes α-éthyléniques conservant intacte leur double liaison. Nous nous proposons d'essayer de mieux connaître les conditions de leur formation et l'influence du mode d'oxydation sur leur teneur.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) J. Ross, A. I. Gebhart et J. F. Gerecht, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 282.
(2) O. S. Privett et E. C. Nickell, *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 61, 1959, p. 842.
(3) J. L. Morris et D. M. Wharry, *J. Chromatography*, 20, 1965, p. 27.
(4) C. Paquot et J. Mercier, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 1802.
(5) G. E. Hall et D. G. Roberts, *J. Chem. Soc.*, B, 1966, p. 1109.
(6) K. S. Chaumburg et H. J. Berstein, *Lipids*, 3, 1968, p. 193.
(7) D. Swern, A. Clements et T. M. Luong, *Anal. Chem.*, 41, 1969, p. 412.

(*C. N. R. S.*, 2, *rue Henry-Dunant*,
94-*Thiais*, *Val-de-Marne*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Autoxydation des acides gras saturés et de leurs esters en présence d'acide borique.* Note (*) de M. **Charles Paquot**, présentée par M. Georges Champetier.

L'autoxydation des acides gras saturés et de leurs esters méthyliques en présence d'acide borique conduit essentiellement à la formation d'hydroxyacides où la fonction hydroxyle est répartie tout le long de la chaîne, sauf en 2 et 3. En outre, les borates organiques intermédiaires se transforment facilement en composés éthyléniques.

L'autoxydation des hydrocarbures aliphatiques saturés à longue chaîne en présence d'acide borique a été assez souvent étudiée, en particulier par divers auteurs soviétiques, et en 1964 Germain et Cognion ([1]) ont en France fait une étude de la question, étude qui, outre une bibliographie de celle-ci, comporte des résultats expérimentaux fort utiles. Les composés obtenus sont principalement constitués d'alcools secondaires (initialement sous forme d'esters boriques), avec une faible proportion d'alcool primaire et de cétones. Depuis cette époque aucun résultat fondamentalement nouveau n'a été obtenu dans ce domaine.

Par contre, cette méthode d'autoxydation n'a été que très rarement appliquée à des acides gras ou à leurs esters. Une telle étude présentait donc de l'intérêt afin d'en comparer les résultats avec ceux obtenus au cours de l'autoxydation non catalysée de ces mêmes composés (dont une étude très détaillée sera prochainement publiée en collaboration avec F. Serim), et de celle catalysée par les phtalocyanines et les savons alcalins ([2]).

Nos essais ont été effectués avec les acides laurique et palmitique, et leurs esters méthyliques, et les premières expériences ont effectivement montré que les constituants principaux étaient bien des acides (ou esters) à fonction alcool secondaire. Celles-ci ont alors été poursuivies et approfondies. Les principaux résultats obtenus sont résumés dans la présente Note.

Nous avons utilisé un appareillage voisin de celui décrit par Germain, et il donne dans l'ensemble satisfaction. Il peut toutefois être amélioré par adjonction d'un agitateur mécanique dans le réacteur, ceci dans le but de favoriser la mise en suspension de l'acide borique tout en diminuant le débit gazeux. Une telle diminution est en effet utile car l'entraînement des acides gras ou de leurs esters est important aux grands débits gazeux.

Nous avons en outre constaté que, aux débits gazeux utilisés, il était préférable d'utiliser comme agent oxydant l'air, et non l'oxygène, ce dernier conduisant à une formation accrue de produits d'autoxydation polyfonctionnels.

Les résultats obtenus à partir d'acides gras ou à partir de leurs esters méthyliques sont très voisins, mais avec les premiers, de point de fusion

plus élevé, les obstructions mécaniques des canalisations sont plus importantes et en outre, la formation de composés polyfonctionnels est légèrement plus grande, et la lactonisation des acides-alcools devient sensible, aussi avons-nous le plus souvent préféré utiliser les esters méthyliques.

Les autoxydations ont été effectuées à 165°C en général, pendant des temps compris entre 2 et 5 h avec un débit d'air (ou d'oxygène) de 50 à 150 l/h pour des opérations portant sur 50 g de produit additionné de 5 % en poids d'acide borique préalablement desséché, c'est-à-dire dans les conditions optimales décrites par Germain pour les hydrocarbures. La plupart des opérations ont été effectuées avec du palmitate de méthyle.

Après réaction l'acide borique n'ayant pas réagi est filtré à chaud. Une distillation sous pression réduite permet de séparer une grande partie du palmitate de méthyle non autoxydé. L'hydrolyse aqueuse des esters boriques est alors effectuée, et le produit obtenu analysé.

A titre d'exemple, dans un essai effectué à partir de 50 g de palmitate de méthyle pur (à 99 %) et 2,25 g d'acide borique desséché, on a récupéré de l'eau et 5,1 g d'esters dans les pièges (entraînement mécanique par le courant gazeux) et 28 g au cours de la distillation. L'hydrolyse fournit 2 g d'acide borique (après évaporation de la solution aqueuse) et 14,8 g de produits organiques insolubles dont les indices usuels sont : indice d'acide, 31; indice d'ester, 205; indice d'hydroxyle, 40; indice d'iode, 21; teneur en fonction carbonyle, 0,6 %.

L'analyse de tels mélanges est effectuée en combinant les techniques classiques de chromatographie sur colonne de polyéthylène ou de silice, sur couche mince de silicagel, et en phase gazeuse sur colonne polaire (succinate de diéthylèneglycol) et apolaire (silicones SE 30 ou SE 52).

La séparation acide/neutre avant analyse est inutile, car la fraction acide a à peu près la même composition que la fraction neutre, ce qui prouve que la fraction acide provient de l'hydrolyse des esters.

Dans tous les essais on retrouve les mêmes constituants; en fonction des conditions opératoires, seules les proportions relatives changent, et ce dans de petites limites. Ces constituants sont : principalement des monohydroxypalmitates, essentiellement secondaires, mais avec toutefois un peu de primaire, dont une faible partie est sous forme de lactones, des monocétopalmitates, des dihydroxypalmitates et autres composés polyfonctionnels, des produits légers de coupure, principalement acides, qui prennent naissance au cours de l'hydrolyse, enfin du palmitate non touché, toujours mélangé de quantités appréciables de palmitélaïdates (*trans*-hexadécènes-oates de méthyle) provenant très vraisemblablement de la déshydratation des hydroxypalmitates. Un examen plus précis des hydroxypalmitates montre que la fonction hydroxyle est répartie sur toute la chaîne hydrocarbonée, sauf en positions 2 et 3.

Les esters récupérés dans la distillation initiale sont, eux aussi, constitués d'un mélange de palmitate de méthyle et de palmitélaïdates.

Le bilan de l'opération est le suivant dans l'essai décrit plus haut :

Palmitate de méthyle non touché	52 %
Palmitélaïdates de méthyle	27
Monohydroxypalmitates de méthyle	6
Monocétopalmitates de méthyle	2
Dihydroxypalmitates de méthyle et autres composés polyfonctionnels	7
Produits légers de coupure, principalement acides	3
Eau et non condensés au cours de l'autoxydation	3

Des expériences comparatives ont montré que, dans les conditions opératoires utilisées, les hydroxystéarates de méthyle ne subissent aucune déshydratation. Il faut par suite en déduire que ce sont les borates eux-mêmes qui se déshydratent pour donner naissance aux palmitélaïdates, ce qui explique que les esters récupérés avant hydrolyse contiennent des esters non saturés. Par suite, dans l'opération décrite, il y a eu en fait formation de $27 + 6 = 33$ % de monohydroxypalmitates.

Il résulte de ceci que la réaction principale d'autoxydation des acides gras saturés et de leurs esters méthyliques en présence d'acide borique est l'hydroxylation le long de toute la chaîne hydrocarbonée (sauf en 2 et en 3), sans qu'une position particulière soit privilégiée. Ceci est analogue à l'autoxydation non catalysée où l'on obtient des hydroperoxydes saturés en toutes les positions, sauf en 2 et en 3. Il est donc logique de supposer que, en présence d'acide borique, les hydroperoxydes initialement formés réagissent avec cet acide borique pour donner des borates d'alcools avec libération de l'oxygène peroxydique.

Notons en outre que, dans les présentes conditions opératoires, le taux d'autoxydation est beaucoup plus élevé que dans le cas de l'autoxydation non catalysée (quelques pour-cent), étant précisé que ces conditions opératoires sont différentes : température plus élevée (165°C au lieu de 60 à 80°C), mais temps plus court (quelques heures au lieu de quelques jours), et présence d'acide borique.

Par contre, l'autoxydation des mêmes composés catalysée par les phtalocyanines ou les savons alcalins conduit à des réactions plus brutales, avec coupure de la chaîne hydrocarbonée par fragments de deux atomes de carbone, puisque les principaux constituants obtenus sont l'acide oxalique et la série des acides pairs de longueur de chaîne plus courte que celle de l'acide de départ.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) J. Germain et J. Cognion, *Chim. et Ind.*, 91, 1964, p. 519.
(2) C. Paquot et F. de Goursac, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 17, 1950, p. 172.

(C. N. R. S.,
2, rue Henry-Dunant,
94-Thiais, Val-de-Marne.)

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

GAUTHIER-VILLARS
ÉDITEUR-IMPRIMEUR-LIBRAIRE DES COMPTES RENDUS DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES
Paris. — Quai des Grands-Augustins, 55

180000-69

Imprimé en France

COMPTES RENDUS

HEBDOMADAIRES

DES SÉANCES

DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES

PUBLIÉS

CONFORMÉMENT A UNE DÉCISION DE L'ACADÉMIE

EN DATE DU 13 JUILLET 1835

PAR MM. LES SECRÉTAIRES PERPÉTUELS

AVEC LE CONCOURS

DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



TOME DEUX CENT SOIXANTE-NEUVIÈME

SÉRIE C : SCIENCES CHIMIQUES

TROISIÈME PARTIE : NOVEMBRE-DÉCEMBRE 1969

TABLES SEMESTRIELLES



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ÉDITEUR

1969

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les rapports des intensités de diffusion Compton et Rayleigh des composés binaires hydrocarbonés.* Note (*) de MM. **Maurice Romand** et **Clément Courty**, présentée par M. Jean-Jacques Trillat.

Les rapports des intensités de diffusion Compton et Rayleigh des composés binaires hydrocarbonés ne sont pas une fonction linéaire de la concentration en carbone, mais de la variable $\left(\sum^{i} \alpha_i Z_i/A_i\right) \Big/ \left(\sum^{i} \alpha_i Z_i^2/A_i\right)$ où α_i, Z_i et A_i sont la fraction pondérale, le numéro atomique et le nombre de masse de l'élément i dans le milieu considéré.

Quelques auteurs [(1), (2), (3)] ont mis en évidence la radiation K_α de fluorescence du carbone ($\lambda = 44{,}6$ Å); mais, dans le cas de liquides hydrocarbonés, l'épaisseur de couche critique (responsable de 99,9 % du rayonnement de fluorescence) étant du même ordre de grandeur que l'épaisseur du « mylar » qui supporte l'échantillon, la reproductibilité des résultats resterait contestable. Aussi avons-nous utilisé, dans des conditions plus favorables, la méthode de Dwiggins [(4), (5)] qui donne les rapports carbone/hydrogène dans les hydrocarbures liquides par la mesure des rapports d'intensité des radiations diffusées Compton et Rayleigh, travail repris par Joly (6) et généralisé aux hydrocarbures solides par Toussaint et Vos (7).

Nous utilisons la radiation monochromatique incidente AgK_α ($\lambda = 0{,}561$ Å), caractéristique du tube à anticathode d'argent, alimenté sous 50 kV, 20 mA. Ce choix (raie K de faible longueur d'onde) présente, de même que la radiation MoK_α (7), un avantage certain sur la radiation WL_α [(4), (5), (6)]. Le cristal analyseur de LiF [110] employé, réalise, dans cette gamme de longueur d'onde, un compromis intéressant entre le faible pouvoir dispersif du LiF [100] et le pouvoir réflecteur peu important de la topaze [303] (8). Les radiations Compton et Rayleigh de AgK_α localisées aux angles de Bragg respectifs $2\theta = 23^o87$ et $2\theta = 22^o72$, sont détectées par un compteur à scintillation.

Notre étude apporte des faits expérimentaux nouveaux (*fig.* 1) et conteste le fait que la concentration en carbone des composés binaires hydrocarbonés est une fonction linéaire du rapport des intensités de diffusion Compton et Rayleigh [(4), (5)]. L'étude théorique va préciser notre pensée.

Les rayons X primaires sont, soient absorbés, soient diffusés par l'échantillon. La radiation diffusée est de deux types : cohérente (Rayleigh) et incohérente (Compton). L'allure du spectre de diffusion est liée à la longueur d'onde de la radiation incidente et à la nature du milieu diffusant (9).

La section efficace différentielle du processus Compton *total* est donnée par la formule de Klein-Nishina (10); elle est définie pour un électron

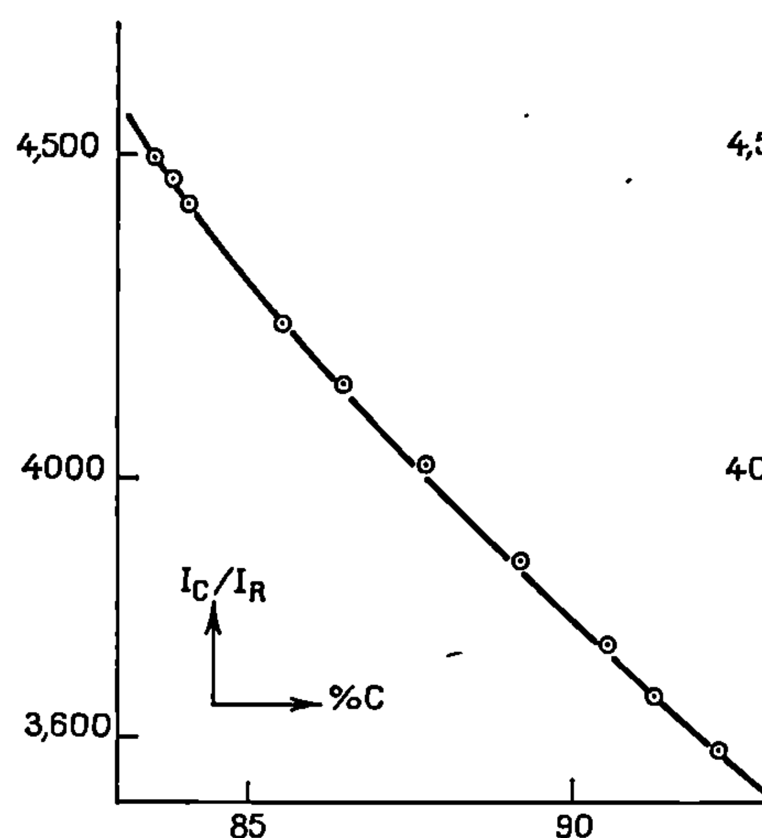


Fig. 1.

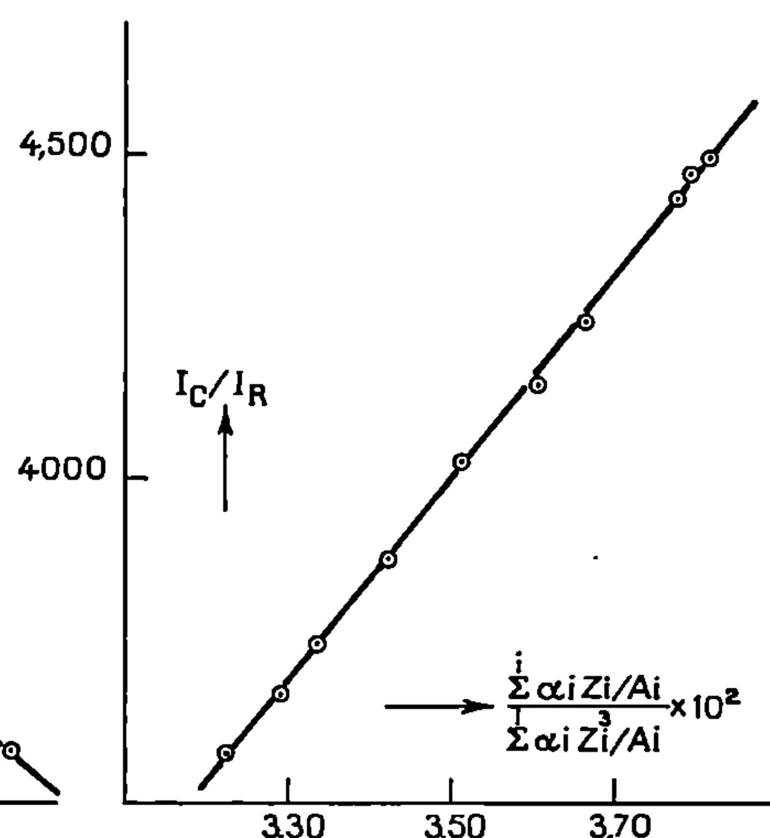


Fig. 2.

individuel quel que soit l'atome auquel il appartient; elle dépend uniquement de l'énergie E de la radiation incidente et de l'angle φ de diffusion. La section efficace différentielle de diffusion Compton *propre*, s'exprime en centimètre carré.électron^{-1}.stéradian^{-1} par

$$\frac{d_e\sigma_c}{d\Omega} = \frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m_0 c^2}\right)^2 \left(\frac{E'}{E}\right)^3 \left(\frac{E}{E'} + \frac{E'}{E} - \sin^2\varphi\right),$$

où $d\Omega$ est l'angle solide élémentaire, e la charge de l'électron, m_0 la masse de l'électron au repos, c la vitesse de la lumière et

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{m_0 c^2}(1 - \cos\varphi)}$$

l'énergie de la radiation diffusée incohérente.

Si ρ est le volume massique de l'échantillon soumis à l'irradiation et α_i la fraction pondérale de l'élément i de nombre atomique Z_i et de nombre de masse A_i, $N\rho\sum^{i}\alpha_i Z_i/A_i$ représente le nombre d'électrons par centimètre cube.

La probabilité du phénomène de diffusion Compton, selon l'angle de diffusion φ, dans un angle solide $d\Omega_\varphi$, peut s'exprimer, pour une pénétration de longueur unité par

$$P(E, \varphi)_c = \frac{d_e\sigma_c(E, \varphi)}{d\Omega} N\rho\left(\sum^{i}\frac{\alpha_i Z_i}{A_i}\right) d\Omega_\varphi.$$

La section efficace différentielle de diffusion Rayleigh doit tenir compte des effets d'interférence dus aux positions respectives des sources au sein du nuage électronique. Aussi, en considérant la distribution de charge de Thomas-Fermi, Franz [(11), (12)] exprime, K étant une constante, cette

section efficace en centimètre carré.atome^{-1}.stéradian^{-1} sous la forme

$$\frac{d_a\sigma_R}{d\Omega} = K\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m_0c^2}\right)^2 \frac{1+\cos^2\varphi}{\sin^3\frac{\varphi}{2}} \left(\frac{Z}{E}\right)^3.$$

Si maintenant $N\rho\sum^{i}\alpha_i/A_i$ représente le nombre d'atomes par centimètre cube, la probabilité du processus de diffusion Rayleigh selon l'angle de diffusion φ, dans un angle solide $d\Omega_\varphi$, pour une pénétration de longueur unité s'écrit

$$P(E,\varphi)_R = K\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{m_0c^2}\right)^2 \frac{1+\cos^2\varphi}{\sin^3\frac{\varphi}{2}} \frac{N\rho}{E^3}\left(\sum^{i}\frac{\alpha_i Z_i^3}{A_i}\right) d\Omega_\varphi.$$

Par suite, pour une substance diffusante déterminée, le rapport des intensités respectives des radiations Compton et Rayleigh serait proportionnel au rapport des probabilités des processus correspondants, l'angle φ et l'énergie E de la radiation incidente étant fixées expérimentalement.

$$\frac{I_c}{I_R} = \frac{P(E,\varphi)_c}{P(E,\varphi)_R}$$

soit, k étant constant :

$$\frac{I_c}{I_R} = k\left(\frac{\sum^{i}\frac{\alpha_i Z_i}{A_i}}{\sum^{i}\frac{\alpha_i Z_i^3}{A_i}}\right).$$

La figure 2 confirme l'hypothèse précédente, le rapport des intensités de diffusion Compton et Rayleigh des composés binaires hydrocarbonés est une fonction linéaire de la variable $\left(\sum^{i}\alpha_i Z_i/A_i\right)\Big/\left(\sum^{i}\alpha_i Z_i^3/A_i\right)$.

Un abaque peut être réalisé pour relier cette variable à la concentration en carbone; on s'aperçoit alors que ce n'est pas une fonction linéaire, ce qui vérifie notre affirmation.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) B. L. HENKE, *Advances in X-Ray Analysis*, Plenum Press, New York, 7, 1963, p. 460.
(2) A. K. BAIRD et B. L. HENKE, *Anal. Chem.*, 37, 1967, p. 727.
(3) J. A. DUNNE et W. R. MULLER, *Dev. in Appl. Spectrosc.*, 4, 1964, p. 33.
(4) C. W. DWIGGINS, *Anal. Chem.*, 33, 1961, p. 67.
(5) C. W. DWIGGINS, *Ibid.*, 36, 1964, p. 8.
(6) D. JOLY, 7e *Colloque de Spectrométrie*, X, Lyon, 1967.
(7) C. J. TOUSSAINT et G. VOS, *Appl. Spectry.*, 18, 1964, p. 171.
(8) M. ROMAND, 8e *Colloque de Spectrométrie*, X, Florence, 1969.
(9) C. M. JOHNSON et P. R. STOUT, *Anal. Chem.*, 12, 1959, p. 1921.
(10) O. KLEIN et Y. NISHINA, cités par W. HEITLER, *Quantum theory of radiation*, 3e éd., Oxford University Press, 1954.
(11) W. FRANZ, *Z. Physik.*, 95, 1935, p. 652.
(12) W. FRANZ, *Ibid.*, 98, 1935, p. 314.

(Faculté des Sciences de Lyon, Chaire de Chimie physique, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, *69-Villeurbanne, Rhône.)*

CHIMIE ORGANIQUE PHYSIQUE. — *Réactivité des dérivés carbonylés cyclopentaniques :* cis *et* trans *hydrindanones-2*. Note (*) de MM. **Patrick Geneste**, **Gérard Lamaty** et **Claude Moreau**, transmise par M. Max Mousseron.

L'étude de l'addition nucléophile des ions BH_4^- et $SO_3^=$ sur les *cis* et *trans*-hydrindanones-2 comparativement à la cyclopentanone et les mesures des effets isotopiques secondaires du deutérium dans ces réactions d'addition nous ont permis de mettre en évidence l'influence du mouvement de pseudo-rotation.

L'interprétation des résultats concernant la réactivité des cycles à cinq éléments est rendue difficile par l'existence d'un mouvement de pseudo-rotation [(1), (2)] qui a pour effet de modifier continuellement la géométrie du squelette carboné. Nous avons donc pensé figer le cycle pentagonal totalement, comme dans la *trans*-hydrindanone-2, ou bien partiellement comme dans la *cis*-hydrindanone-2. Nous avons ensuite comparé les réactivités de ces deux cétones à celle de la cyclopentanone dans le cas de l'addition nucléophile des ions BH_4^- et $SO_3^=$ et les effets isotopiques secondaires du deutérium qui s'y rattachent.

Du point de vue conformationnel, la conformation stable de la cyclopentanone est la suivante [(3), (4), (5)] :

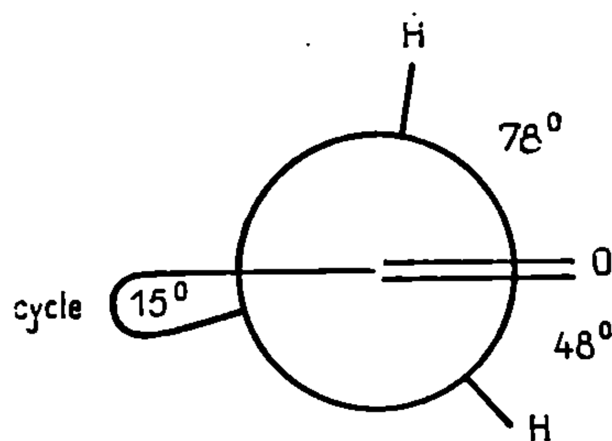


Fig. 1.

Nous basant sur des résultats récents (6) concernant les différences de glissement chimique constatées dans les oximes selon que les protons en α se trouvent syn ou anti par rapport au groupement hydroxyimino et utilisant d'autre part un certain nombre de cétones de conformation bien déterminée, il a été possible d'établir une corrélation empirique entre la différence des glissements chimiques de ces protons et l'angle dièdre formé par le groupement hydroxyimino et les liaisons $C-H_\alpha$ adjacentes [(7), (8)].

Ceci nous a permis d'adopter comme conformations stables probables pour les *cis* et *trans*-hydrindanones-2 les deux conformations suivantes (*fig.* 2).

Les additions nucléophiles des ions BH_4^- et $SO_3^=$ sur les cétones cycliques ont été étudiées par Brown [9] puis Geneste et Lamaty [[10], [11]] pour l'ion borohydrure, par Lamaty et Roque pour l'ion sulfite [[12], [13]].

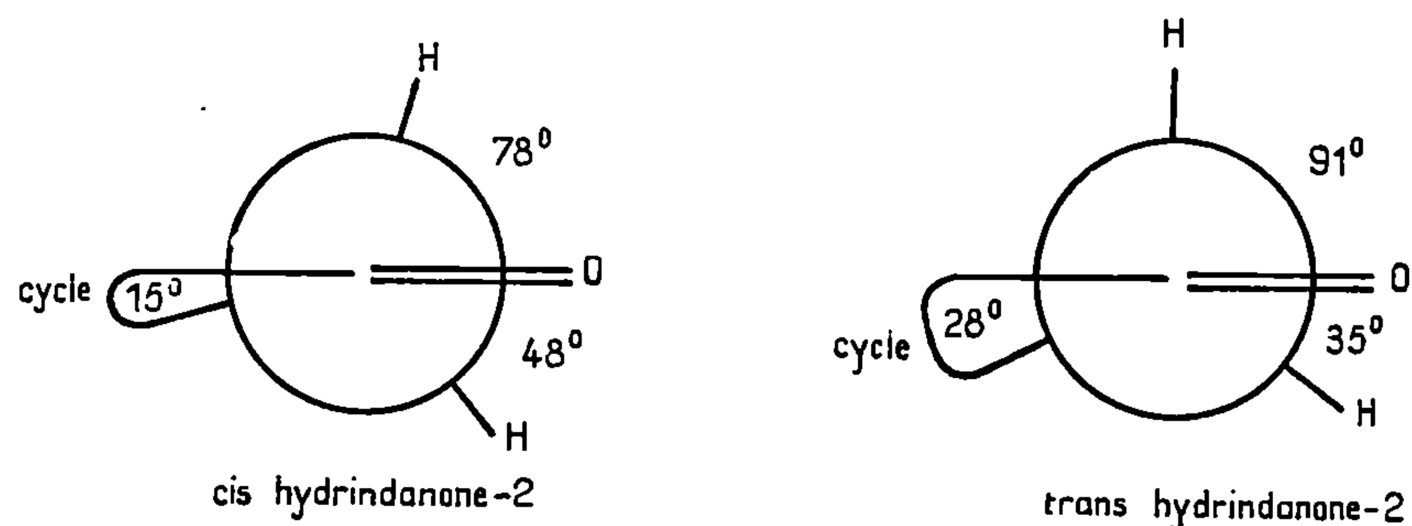


Fig. 2.

Les résultats cinétiques obtenus à 25,0°C sont les suivants :

Cétones	Addition de BH_4^- (k en $l.mole^{-1}.mn^{-1}$). k_H.	k_D.	$\frac{k_H}{k_D}$.	k_{rel}.	Addition de $SO_3^=$ (k en $l.mole^{-1}.s^{-1}$). k_H.	k_D.	$\frac{k_H}{k_D}$.	k_{rel}.
Cyclopentanone.......	0,225	0,235	$0,95_8$	1	0,0456	0,056	$0,81_4$	1
Cis-hydrindanone-2...	$0,0311_5$	$0,0328_4$	$0,95_1$	0,14	0,0107	0,0122	$0,87_8$	0,23
Trans-hydrindanone-2.	$0,0997_5$	$0,108_0$	$0,92_3$	0,44	0,0241	0,0272	$0,88_0$	0,53

RÉACTIVITÉ. — La comparaison des résultats obtenus dans les réactions d'addition nucléophile des ions BH_4^- et $SO_3^=$ sur les hydrindanones-2 permet de dégager un facteur stérique important à l'approche de ces nucléophiles.

La cyclopentanone est la plus réactive. La différence de réactivité avec la *trans*-hydrindanone-2 peut provenir en grande partie de la présence des hydrogènes axiaux portés par les atomes de carbone 8 et 9 à la jonction des cycles. La position rigide dans l'espace gêne l'approche des réactifs alors que le mouvement de pseudo-rotation rend la cyclopentanone plus réactive.

Quant à la *cis*-hydrindanone-2, sa réactivité encore plus faible est due en partie à l'hydrogène axial porté par le carbone C_9, mais également au

fait que l'attaque s'effectue préférentiellement d'un seul côté (la chromatographie en phase vapeur des acétates des alcools formés au cours de la réduction donne un mélange 80-20). (*fig.* 3.)

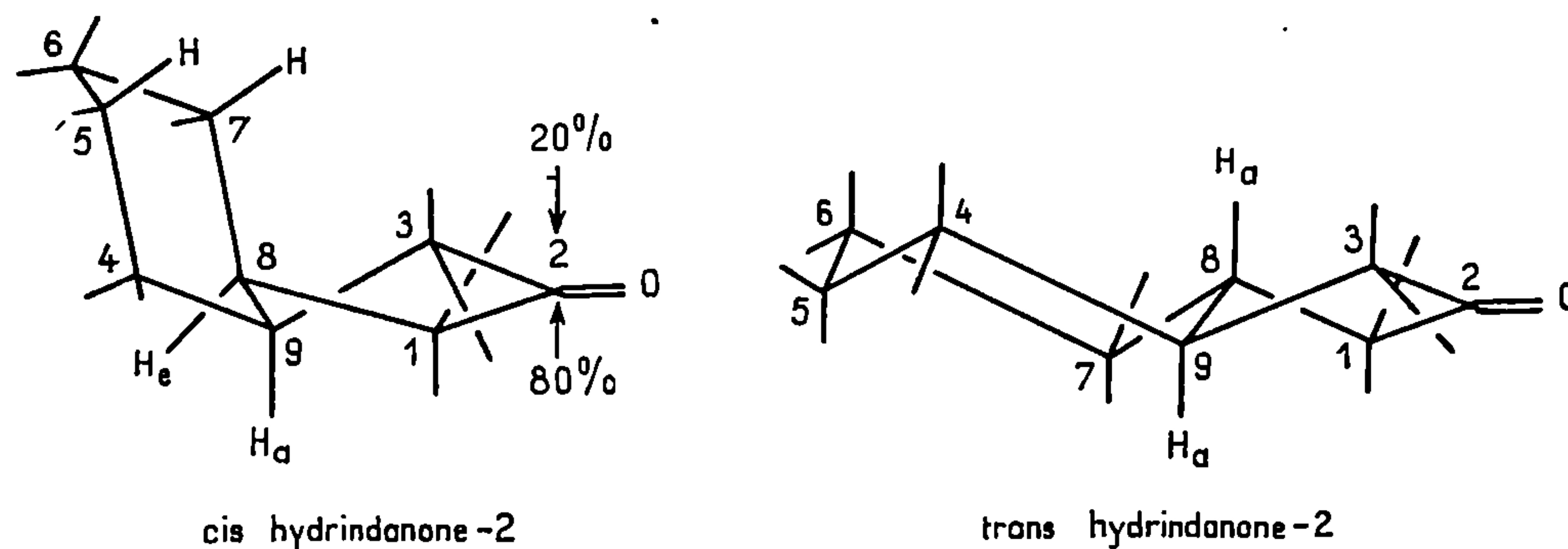


Fig. 3.

EFFETS ISOTOPIQUES. — Les effets isotopiques ne sont pas comparables puisque dans ces deux réactions d'addition nucléophile, les états de transition sont différents.

Dans l'addition de l'ion BH_4^- il a été montré [([10]), ([11])] que le facteur dominant dans l'état initial sp_2 était la stabilisation par hyperconjugaison alors que dans l'état de transition (proche de sp_3) c'était l'empêchement à la libre rotation qui l'emportait. Nous pouvions donc nous attendre à trouver un effet isotopique comparable pour la cyclopentanone et la *cis*-hydrindanone-2. Pour le dérivé *trans*, la géométrie de la molécule favorise une stabilisation par hyperconjugaison importante et dans l'état de transition, l'empêchement à la libre rotation est moindre que pour ses homologues. L'effet isotopique mesuré constitué par la superposition de ces deux effets est effectivement trouvé plus important pour la cétone *trans*.

Dans l'addition de l'ion $SO_3^=$ l'état de transition est proche de l'état initial et il a été montré que l'effet isotopique était dû à la différence entre la stabilisation par hyperconjugaison dans l'état initial et l'état de transition [([12]). ([13])]. Selon les conformations probables que nous avons établies nous aurions dû avoir l'ordre suivant : $k_H/k_D C_5 \neq k_H/k_D\, cis > k_H/k_D\, trans$, or, l'expérience donne un ordre différent $k_H/_D k C_5 > k_H/k_D\, cis \neq k_H/k_D\, trans$. L'effet maximal pour la cyclopentanone tient au fait que l'état de transition dans cette dernière à le caractère sp_2 le moins accentué (nous sommes placés « plus loin » que pour les deux cétones le long du chemin réactionnel). Ceci associé à la plus grande réactivité, vient à l'appui du fait que le mouvement de pseudo-rotation permet une approche plus aisée du réactif.

La réactivité des dérivés cyclopentaniques semble donc directement liée à la présence ou à l'absence de la pseudo-rotation. L'étude d'autres d'autres composés nous permettra de mieux préciser ce facteur.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

([1]) J. E. KILPATRICK, K. S. PITZER et R. SPITZER, *J. Amer. chem. Soc.*, 69, 1947, p. 2483.
([2]) C. OUANNES et J. JACQUES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3601.
([3]) K. S. PITZER et W. E. DONATH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3213.
([4]) F. V. BRUTCHER, T. ROBERTS, S. J. BARR et N. PEARSON, *J. Amer. chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4915.
([5]) F. V. BRUTCHER et W. BAUER, *J. Amer. chem. Soc.*, 84, 1962, p. 2234.
([6]) A. DANIEL et A. A. PAVIA, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 643 et *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 1145.
([7]) A. DANIEL, *Thèse de spécialité*, Montpellier 1967.
([8]) A. DANIEL, P. GENESTE, C. MOREAU et A. A. PAVIA, résultats non publiés.
([9]) H. C. BROWN, O. H. WHEELER et K. ICHIKAWA, *Tetrahedron*, 1, 1957, p. 214 et 221.
([10]) P. GENESTE et G. LAMATY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 669.
([11]) P. GENESTE, *Thèse*, Montpellier, 1967.
([12]) G. LAMATY et J.P. ROQUE, *Tetrahedron Letters*, 52, 1967, p. 5293.
([13]) G. LAMATY et J. P. ROQUE, *Rec. Trav. chim.*, 88, 1969, p. 1.

(Laboratoire de Chimie organique physique, associé au C.N.R.S., Faculté des Sciences, place Eugène-Bataillon, 34-Montpellier, Hérault.)

CATALYSE HÉTÉROGÈNE. — *Oxydation catalytique du butène*-1-(^{14}C)-4 *sur* V_2O_5-MoO_3. Note (*) de MM. **Michel Blanchard**, **Hubert Delplace** et **Jean-Claude Delgrange**, transmise par M. Marcel Prettre.

Le butène-1-(^{14}C)-4, préparé par action d'iodure de méthyle marqué sur du bromure d'allyle, est oxydé par l'air à 400 et 450°C sur un catalyseur V_2O_5-MoO_3 contenant environ 30 % d'oxyde de molybdène. L'acide maléique obtenu, est hydrogéné en acide succinique, dégradé ensuite par une réaction de Schmidt en anhydride carbonique et éthylènediamine : ce dernier composé contient 6 % de la radioactivité initiale. Ce réarrangement met en évidence l'intervention de complexes cycliques intermédiaires et expliquerait aussi l'obtention de méthylacroléine dans les produits d'oxydation.

Une première étude ([1]) sur l'oxydation catalytique du butène-1, par l'air, en présence d'oxydes mixtes V-Mo nous avait montré que celle-ci se déroule selon plusieurs réactions parallèles donnant l'acide maléique et des composés carbonylés dont la méthyléthylcétone et la méthylacroléine pour ne citer que les produits à quatre atomes de carbone les plus importants.

Nous avons retenu dans ce bilan, la présence de méthylacroléine, en quantités non négligeables, puisque ce composé a été isolé par chromatographie préparative, et dont la formation implique l'existence d'un intermédiaire branché, qui ne donne pas d'isobutène, comme nous l'avions montré, et s'oxyde directement. C'est pour préciser ce chemin réactionnel que nous avons traité un butène marqué en étudiant l'acide maléique formé, car c'est le composé le plus abondant dans ces conditions.

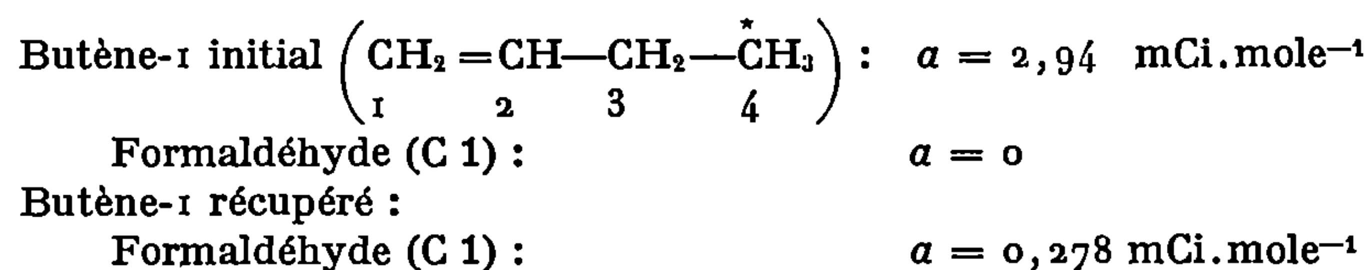
L'oléfine radioactive a été préparée en faisant réagir le bromure d'allyle sur l'iodure de méthylmagnésium marqué dans des conditions déjà précisées ([2]), l'hydrocarbure formé étant entraîné par un courant de butène inactif. Une ozonolyse réductrice donne un formol inactif et vérifie qu'il n'y a pas eu transposition pendant la synthèse.

L'oxydation a été effectuée dans une installation préalablement décrite ([3]) et, d'abord à 400°C, c'est-à-dire dans des conditions où le taux de transformation reste voisin de 50 % pour pouvoir récupérer le butène-1 non oxydé, et suivre un déplacement éventuel de la double liaison. L'acide maléique est recueilli dans un condenseur à eau, isolé par évaporation de la phase aqueuse, purifié par cristallisation, et hydrogéné en acide succinique. Les produits plus légers, recueillis dans une trappe à air liquide, sont distillés à travers une série de barboteurs contenant une solution de 2.4-dinitrophénylhydrazine, qui élimine les aldéhydes et cétones et on obtient le butène-1 non oxydé et le butène-2 formé dans la réaction.

Les déterminations de répartition de la marque ont été faites sur ce butène-1 non transformé et sur l'acide maléique seulement car la récupération de la méthylacroléine n'a pas été possible; elle nécessite, en effet,

d'effectuer plusieurs réactions et nous étions limités par le nombre de millicuries mises en jeu.

Le butène-1 n'ayant pas été oxydé est dégradé en formaldéhyde par ozonolyse et les valeurs ci-dessous ont été obtenues :



Butène-1 initial $\left(\underset{1}{CH_2}=\underset{2}{CH}-\underset{3}{CH_2}-\underset{4}{\overset{*}{C}H_3}\right)$: $a = 2,94$ mCi.mole⁻¹

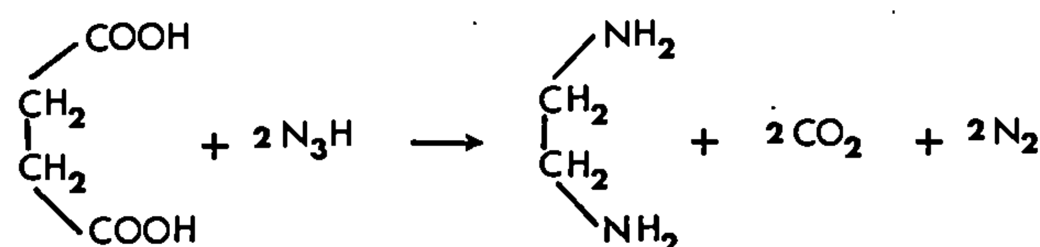
Formaldéhyde (C 1) : $a = 0$

Butène-1 récupéré :

Formaldéhyde (C 1) : $a = 0,278$ mCi.mole^{-1}

Ce premier résultat, où l'activité de l'oléfine a été prise comme étant celle de l'acide maléique, indique donc un déplacement partiel de la double liaison puisque celle-ci contient, après réaction, 9,4 % de la marque sur le carbone terminal.

L'acide maléique (2,94 mCi.mole^{-1}) a été hydrogéné en acide succinique (2,94 mCi.mole^{-1}) dégradé, après dilution par de l'acide inactif, dans une réaction de Schmidt :



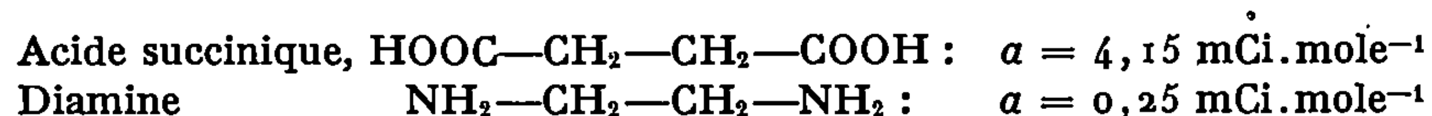
La diamine est ensuite transformée en dérivé dibenzoylé, dont l'analyse confirme la pureté, et les résultats ci-dessous ont été obtenus :

Acide succinique, $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$: $a = 0,530$ mCi.mole^{-1} (après dilution)
Diamine (dérivé dibenzoylé), $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$: $a = 0,035$ mCi.mole^{-1}.

qui indiquent l'apparition de 6 % de la radioactivité sur les deux atomes de carbone centraux.

L'anhydride carbonique produit lors de l'oxydation de l'oléfine est recueilli sous forme de carbonate de baryum et son activité spécifique représente 7 % de celle du butène initial.

Pour confirmer ce résultat, une deuxième réaction a été effectuée à 450°C sur un autre échantillon de butène marqué et à un taux de conversion plus élevé, c'est-à-dire 80 %; seules ont été déterminées les activités de l'acide maléique et de l'anhydride carbonique, la dégradation de l'acide étant effectuée comme précédemment. Les valeurs de radioactivité sont les suivantes :



Acide succinique, $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$: $a = 4,15$ mCi.mole^{-1}
Diamine $NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$: $a = 0,25$ mCi.mole^{-1}

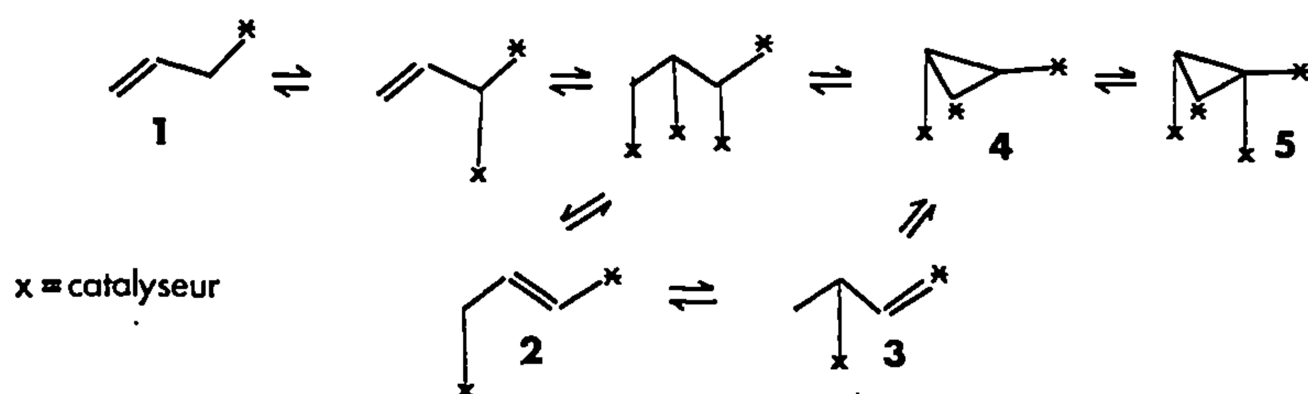
elles confirment le réarrangement puisqu'on retrouve 6 % de la marque dans l'éthylènediamine.

Quant à l'anhydride carbonique d'oxydation, son activité spécifique (0,58 mCi.mole^{-1}) représente 14 % de l'activité de l'oléfine.

Cette répartition de la marque peut s'expliquer par différents mécanismes :

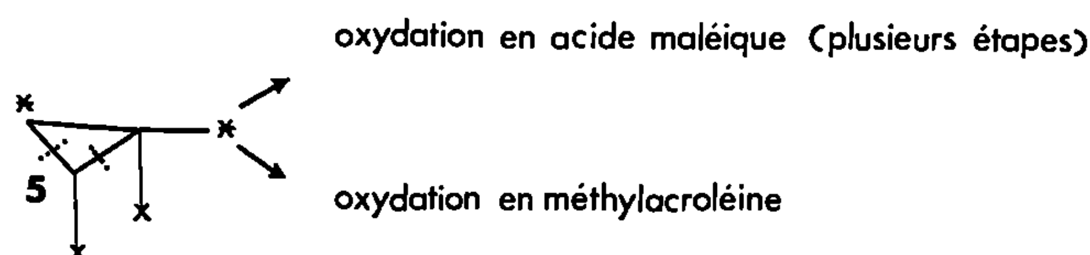
— le premier ferait intervenir dans la formation de l'acide maléique, une condensation de deux fragments légers; par exemple, deux molécules d'éthanal se condenseraient en crotonaldéhyde, qui s'oxyde ensuite en acide ([4]). Nous excluons cette hypothèse, car la formation de ce diacide n'a jamais été observée dans l'oxydation d'oléfines plus légères ou de composés carbonylés contenant moins de quatre atomes de carbone;

— le deuxième mécanisme ferait intervenir un ou plusieurs complexes cycliques, et nos résultats sont à rapprocher de ceux obtenus récemment par Okamoto, Happel et Koyama dans la déshydrogénation du butène-1 en butadiène sur chrome-alumine ([5]), qui trouvent aussi environ 6 % de répartition sur les carbones centraux quand la réaction est effectuée entre 400 et 450°C. Ces complexes seraient cyclopropaniques ou cyclobutaniques, et leur formation accompagnerait celle du complexe allylique classique jusqu'à présent supposé pour expliquer l'oxydation des oléfines. Le premier de ces complexes serait un méthylcyclopropane adsorbé, marqué sur deux carbones puisque le butène-1 (^{14}C)-4 s'isomérise pour 10 % environ en butène-1-(^{14}C)-1 :

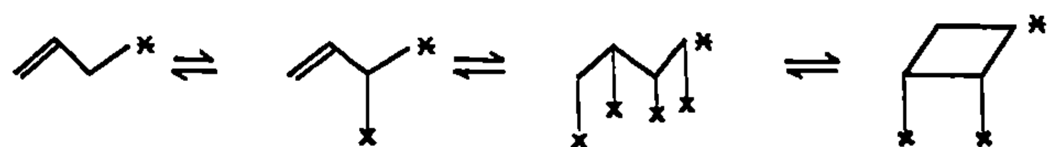


l'intermédiaire (2) peut par une suite d'adsorptions et de désorptions déshydrogénantes et hydrogénantes donner le butène-1 isomérisé (3), qui donne par plusieurs étapes analogues le complexe (4).

Ce dernier donne ensuite (5) qui peut s'oxyder en méthylacroléine et acide maléique, par rupture des liaisons appropriées.



Le deuxième complexe supposé serait cyclobutanique et proviendrait d'un butadiène adsorbé, ce qui est possible, car on observe toujours la présence de ce diène dans les produits de réaction :



dans ce cas, une suite d'étapes réversibles analogue à la précédente, répartit la marque et rendrait compte de nos résultats. Il ne nous est pas possible de préciser celui de ces deux types d'intermédiaires qui intervient dans le processus d'oxydation ou s'ils contribuent tous deux au mécanisme, mais on peut affirmer que le radical allylique classique ne peut être le seul formé. Il faut enfin signaler le faible pourcentage d'activité dans l'anhydride carbonique, indiquant que la combustion directe des quatre atomes de carbone de l'oléfine intervient pour une part assez limitée dans la formation de ce composé.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) M. Blanchard et J. C. Delgrange, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 5.
(2) R. B. Regier et R. W. Blue, *J. Org. Chem.*, 14, 1949, p. 505.
(3) J. C. Delgrange et M. Blanchard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1328.
(4) S. K. Bhattacharyya et A. K. Kar, *J. Catalysis*, 1, 1962, p. 293.
(5) Y. Okamoto, J. Happel et H. Koyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1967, p. 2333.

(*Laboratoire de Chimie XI,*
Groupe de Recherches
sur la Catalyse en Chimie organique,
Faculté des Sciences,
avenue du Recteur-Pineau,
86-*Poitiers, Vienne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude des courbes capacité différentielle-potentiel sur les plans* (111), (100) *et* (110) *d'électrodes monocristallines d'argent au contact de solutions de* K_2SO_4. Note (*) de Mlle **Antoinette Hamelin** et M. **Georges Valette**, présentée par M. Georges Champetier.

Sur des électrodes d'argent d'orientations (111), (100) et (110) au contact de solutions diluées de K_2SO_4 on enregistre les courbes capacité différentielle-potentiel. Ces courbes, différentes pour les trois plans, présentent un minimum s'accentuant avec la dilution dont le potentiel dépend de l'orientation cristallographique.

Quelques études de la structure de la couche double de l'interphase plan cristallin de l'argent-solution aqueuse ont déjà été publiées en milieu sulfate [(1), (2)] et en milieu nitrate (3).

Le présent travail a été réalisé en utilisant les techniques mises au point par les auteurs pour l'étude de l'interphase or monocristallin-solution aqueuse [(4), (5), (6)]; le polissage électrolytique est fait dans un bain de cyanures (7). Les monocristaux sont recuits sous vide dynamique à 800°C environ avant d'être montés dans un support en téflon.

Le comportement de l'interphase argent monocristallin-solutions concentrées de K_2SO_4 présente des différences fondamentales suivant l'orientation cristallographique de l'électrode (8); nous analyserons ici le comportement de cette interphase en solutions de K_2SO_4 0,025-0,01-0,0025 M en observant les courbes capacité différentielle-potentiel C(V) sur des électrodes d'argent d'orientations (111), (100) et (110).

Le domaine de potentiel choisi pour cette étude — 150 mV (e.c.s.) à — 1300 mV (e.c.s.) est celui où l'électrode n'est pas oxydée et où il n'y a pas encore dégagement d'hydrogène. Un dépassement de la borne cathodique choisie entraîne l'apparition d'un courant faradique sur les courbes intensité-potentiel observées simultanément aux courbes C(V), dû au début de la décharge de l'hydrogène; les courbes C(V) sont alors légèrement différentes : le minimum étant plus négatif de quelques dizaines de millivolts. Un dépassement de la borne anodique choisie entraîne une oxydation de l'électrode qui se traduit par une évolution constante de la capacité vers des valeurs supérieures, même dans le domaine où l'électrode peut être considérée comme idéalement polarisable.

La vitesse de balayage est de 23 mV/s; une vitesse de balayage plus rapide entraîne un déplacement des courbes dans le sens du balayage, le dispositif expérimental ne répondant plus assez rapidement; une vitesse plus lente donne des capacités plus faibles pour certaines valeurs du potentiel, l'apport d'impuretés au niveau de la surface de l'électrode par agitation et diffusion n'étant plus négligeable.

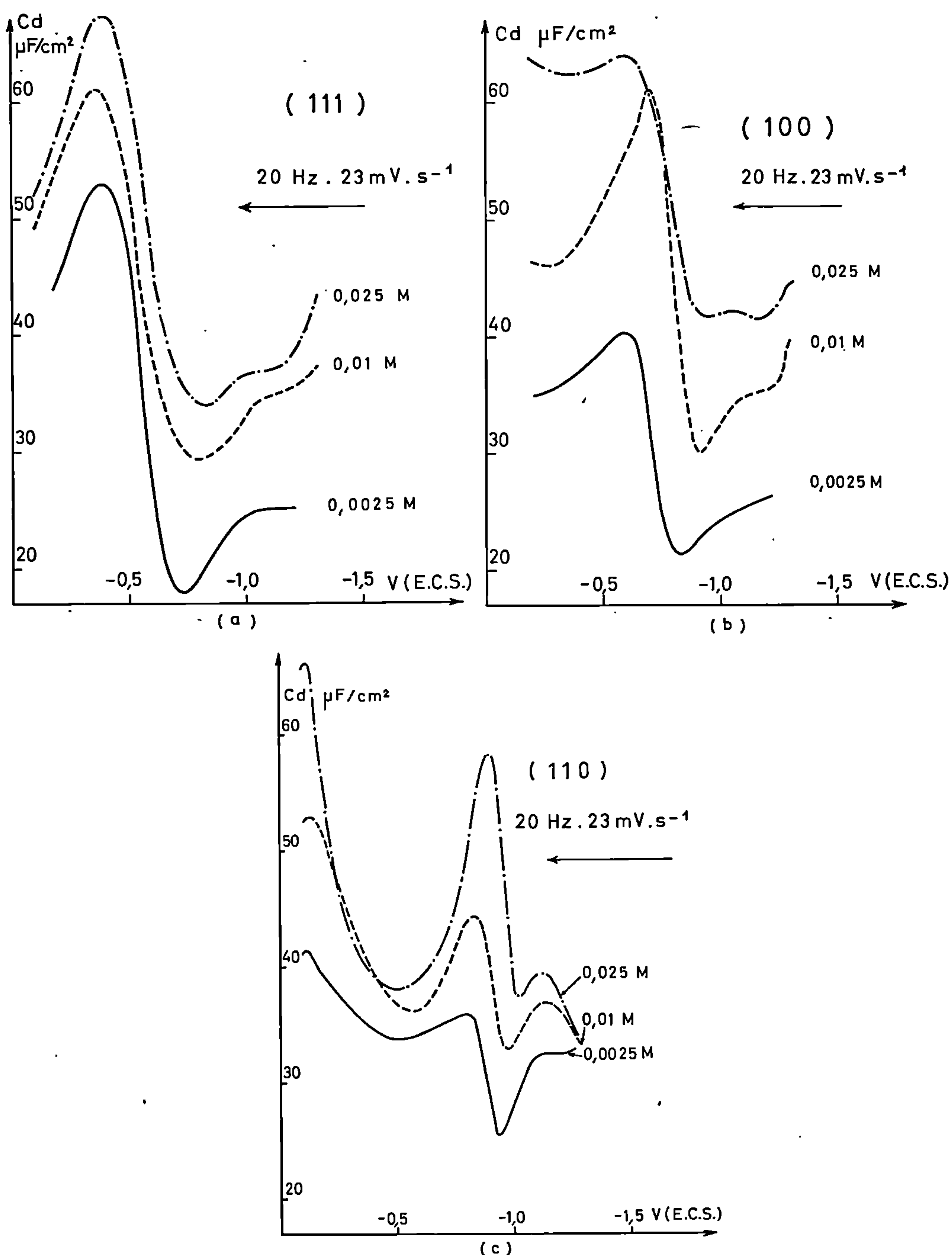


Fig. 1. — Influence de la variation de la concentration de l'électrolyte sur les courbes capacité différentielle-potentiel obtenues sur des monocristaux d'argent.

Pour chaque orientation, deux échantillons ont servi à une dizaine d'essais; pour chaque essai la capacité différentielle a présenté un minimum dans les deux sens de balayage, ce qui permet de penser que nous avons toujours travaillé sur un métal libre de tout composé superficiel.

La figure 1 représente les courbes C(V) relatives aux plans (111) en (*a*), (100) en (*b*) et (110) en (*c*), pour différentes concentrations et pour un balayage anodique. Notons, d'une part que pour un balayage cathodique les courbes sont identiques mais légèrement décalées de 20 à 50 mV pour les raisons données ci-dessus, d'autre part que l'influence de la fréquence entre 12 et 20 Hz reste négligeable; les courbes de la figure 1 correspondent à un signal alternatif de 20 Hz.

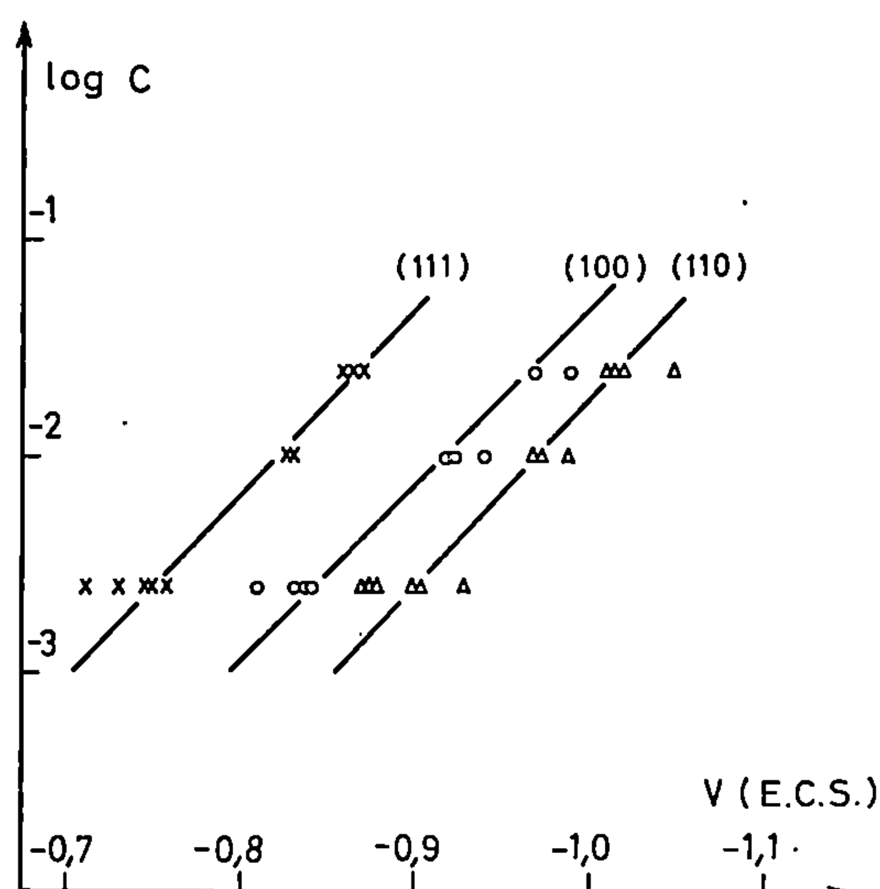


Fig. 2. — Variation du potentiel du minimum de la capacité différentielle avec le logarithme de la concentration de l'électrolyte pour les trois orientations étudiées.

Pour le plan (111), nous observons un minimum de la capacité différentielle qui s'accentue avec la dilution. Ce minimum, que l'on associe au point de charge nulle du métal, est d'autant plus cathodique que la concentration est plus élevée; cet effet est dû à l'adsorption spécifique de l'ion sulfate (effet Esin Markov) et au fait que l'électrolyte est dissymétrique. Le potentiel du minimum obtenu pour 0,0025 M [— 750 mV (e.c.s.)] doit être très voisin du potentiel de charge nulle. Pour 0,01 M, le minimum est à — 830 mV (e.c.s.), cette valeur coïncide, aux erreurs d'expérience près, avec celle publiée [1]. Le maximum de la capacité différentielle, dû à l'adsorption de l'ion sulfate, prend une valeur de 70 μF/cm² environ en solution 0,025 M.

Pour le plan (100), le minimum de la capacité différentielle est, de même, d'autant plus accentué que la concentration est plus faible; nous l'observons à — 840 mV (e.c.s.) pour 0,0025 M.

Pour le plan (110) le minimum de la capacité différentielle est à — 900 mV (e.c.s.) en solution 0,0025 M. L'adsorption de l'ion sulfate sur le plan (110) semble se comporter de façon prévue : considérant l'ordre

des densités atomiques nous pouvions nous attendre à trouver un maximum de la capacité différentielle plus cathodique encore que sur le plan (100), or nous observons bien, un maximum vers —850 mV (e.c.s.).

Nous avons remarqué que l'évolution des courbes C(V) en fonction du temps est nulle pour le plan (111), très légère pour le plan (100) et un peu plus importante pour le plan (110). Les courbes données ici ont été relevées au cours d'un balayage permanent.

Pour une orientation et une concentration données, la reproductibilité d'un essai à un autre est en ce qui concerne les capacités de $\pm 8\%$. Les valeurs élevées des capacités observées pour la concentration la plus forte et les potentiels des minimums à toutes concentrations sont en accord avec les résultats publiés sur argent monocristallin [(3), (9)] et polycristallin [(10), (11)].

Sur la figure 2 les potentiels des minimums sont portés en fonction des logarithmes des concentrations des solutions; nous observons pour les trois plans une variation linéaire, de pente égale à une unité logarithmique pour 120 mV. Nous constatons également que le minimum de la capacité différentielle est d'autant plus anodique que la densité atomique superficielle de l'électrode est plus élevée, confirmant ainsi un travail précédemment effectué (3). Cette influence de l'orientation cristalline, que nous venons de mettre en évidence, permet d'expliquer les résultats souvent dispersés obtenus sur un métal polycristallin.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) E. S. Sevast'yanov et T. Vitanov, *Sov. Electrochem.*, 3, n° 3, 1967, p. 351.
(2) E. Budevski, T. Vitanov, E. S. Sevast'yanov et A. I. Popov, *Sov. Electrochem.*, 4, n° 1, 1969, p. 90-92.
(3) T. Vitanov, E. Sevast'yanov, V. Bostanov et E. Budevski, *Elektrokhimiya*, 5, n° 4, 1969, p. 451-454.
(4) J. Clavilier, A. Hamelin et G. Valette, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 221.
(5) A. Hamelin, J. Clavilier et G. Valette, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 435.
(6) A. Hamelin, M. Sotto et G. Valette, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 213.
(7) T. H. V. Setty, *Indian J. Chem.*, 5, n° 1, 1967, p. 5-7.
(8) A. Hamelin et G. Valette, Résultats non publiés.
(9) L. Ramaley et C. G. Enke, *J. Electrochem.*, 112, n° 9, 1965, p. 947.
(10) I. G. Dagaeva, D. I. Leikis et E. S. Sevast'yanov, *Elektrokhimiya*, 3, n° 7, 1967, p. 891.
(11) N. A. Hampson, D. Larkin et J. R. Morley, *J. Electrochem. Soc.*, 114, n° 8, 1967, p. 817-818.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S., 1, place Aristide-Briand, 92-Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude du comportement chimique et électrochimique de bases fortes dans l'ammoniac liquide à* — 60°C. Note (*) de MM. MICHEL HERLEM, ANDRÉ THIÉBAULT, JEAN-CLAUDE VERNIÈRES et JEAN-JACQUES MINET, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation électrochimique des ions amidure dans l'ammoniac liquide conduit à la formation d'hydrazine par l'intermédiaire du radical $NH_2^{\cdot}$ ou du cation NH_2^+. Les ions phénylamidure et parabromophénylamidure sont instables et sont oxydés dans l'ammoniac. Cette oxydation ne semble pas due à l'oxygène. L'ammoniac serait l'espèce responsable de cette oxydation qui conduit à la formation, entre autres, d'azobenzène, de dibromo-4.4' hydrazobenzène et de dibromo-4.4' azobenzène.

L'ammoniac liquide est un solvant peu acide dans lequel nous avons entrepris l'étude de l'oxydation des ions amidure qui constituent la base la plus forte. Cette étude a été complétée par celle concernant deux autres bases assez fortes, présentant une certaine analogie de structure et de comportement (du point de vue des propriétés acide-base) avec les ions amidure : les ions phénylamidure et parabromophénylamidure.

1. ÉTUDE DES IONS AMIDURE. — A une électrode à disque tournant de platine poli, les ions amidure sont oxydables et donnent une vague dont la hauteur et la position dépendent de la concentration (la vague d'oxydation apparaît à $-0,5$ V pour $C_{NH_2^-} = 10^{-3}$ M/l et à $-0,9$ V pour $C_{NH_2^-} = 1$ M/l). Les ions HO^-, issus de la neutralisation de l'eau résiduelle donnent également une vague en oxydation à $+0,2$ V environ (tous les potentiels sont donnés par rapport à une électrode de référence déjà utilisée ([1]), constituée par le système $Hg^{II}/Hg^{\cdot}$ dans l'ammoniac et l'électrolyte indifférent est KBr à concentration $C = 10^{-1}$ M/l).

L'étude du comportement des ions amidure en voltampérométrie cyclique met en évidence la réduction d'une espèce provenant de l'oxydation des ions NH_2^- pour une vitesse de balayage des potentiels de 250 mV/s. Ce phénomène incite à penser que l'oxydation des ions NH_2^- s'effectue suivant l'une des deux réactions suivantes :



(I) $$NH_2^- - e \rightleftharpoons \cdot NH_2$$

ou bien



(II) $$NH_2^- - 2e \rightleftharpoons NH_2^+.$$

Nous avons procédé à l'électrolyse à potentiel contrôlé de solutions concentrées d'amidure de potassium. Après oxydation, puis neutralisation de la solution par du perchlorate d'ammonium, et tracé de la courbe intensité-potentiel à une électrode de platine poli, nous constatons que celle-ci est caractérisée par une vague en oxydation ($E_{1/2} = +0,1$ V

pour $C_{NH_2^- \text{ oxydée}} = 10^{-2}$). Cette vague est identique à la vague d'oxydation que présente une solution d'hydrazine, à concentration $C = 5.10^{-3}$ M/l, en milieu neutre. La présence d'hydrazine en solution après électrolyse confirme que l'oxydation électrochimique des ions amidure se fait suivant l'une des équations (I) ou (II), la formation d'hydrazine ayant lieu ensuite suivant (I') ou (II') :



(I') $NH_2^{\cdot} + NH_2^{\cdot} \rightleftharpoons NH_2-NH_2$

ou



(II') $NH_2^{+} + NH_2^{-} \rightleftharpoons NH_2-NH_2$.

2. ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES IONS PHÉNYLAMIDURE ET PARABROMOPHÉNYLAMIDURE. — 2.1. *Comportement électrochimique.* — A une électrode de platine poli, les ions phénylamidure et parabromophénylamidure sont également oxydables, alors que l'aniline et la parabromoaniline ne le sont pas. Ainsi les courbes intensité-potentiel tracées pour une solution d'un de ces ions présentent un « pic » de courant en oxydation situé à −0,18 V pour $|\Phi NH^-| = 5.10^{-2}$ M/l et à −0,20 V pour $|Br\Phi NH^-| = 5,6.10^{-2}$ M/l.

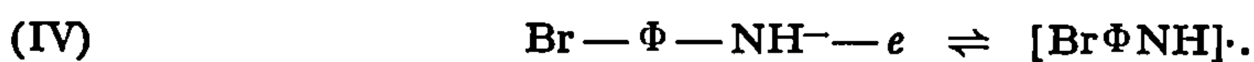
Il faut noter que dans le cas de solutions d'ions $Br\Phi NH^-$, les courbes intensité-potentiel évoluent en fonction du temps : progressivement le « pic » de courant en oxydation diminue; il disparaît après quelques heures d'attente.

L'étude voltampérométrique du comportement des ions ΦNH^- et $Br\Phi NH^-$, pour de rapides variations du potentiel (250 mV/s) montre que l'espèce formée en oxydation pour chacun des ions, est réductible.

Ceci suggère donc la formation d'espèces radicalaires par oxydation électrochimique des ions considérés :



(III) $\Phi NH^- - e \rightleftharpoons [\Phi NH]^{\cdot}$,



(IV) $Br-\Phi-NH^- - e \rightleftharpoons [Br\Phi NH]^{\cdot}$.

Des électrolyses à potentiel contrôlé sur le « pic » de courant ont conduit à la formation du dibromo-4.4' hydrazobenzène et du dibromo-4.4' azobenzène par oxydation de $Br\Phi NH^-$ et à la formation d'azobenzène par oxydation de ΦNH^-. (En effet, l'hydrazobenzène s'oxyde spontanément à l'air, ce qui explique peut-être que nous n'ayons pu l'isoler.) On isole également plusieurs autres produits non identifiés, qui peuvent résulter d'autres types de réactions de condensation des radicaux formés à l'électrode suivant (III) ou (IV).

Ayant constaté que les rendements en azobenzène ou en dibromo-4.4' hydrazobenzène et dibromo-4.4' azobenzène sont très supérieurs aux rendements théoriques (*voir* tableau I), nous avons été conduits à admettre l'existence d'une réaction chimique d'oxydation des ions ΦNH^- et $Br\Phi NH^-$ dans l'ammoniac.

TABLEAU I.

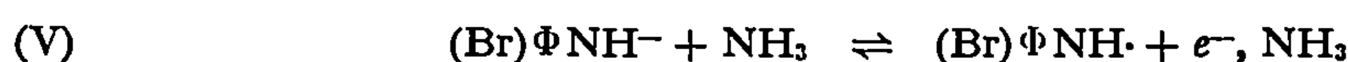
Quantité initiale.	Quantité ayant réagi.	Produits identifiés.	Quantité trouvée expérimentalement (mg).	Rendement réel (par/quantité ayant réagi) (%).	Quantité théorique (d'après Q électricité) (mg).	Rendement en courant [quantité réelle / quantité théorique] (%).
ΦNH^- 3,25 g	31 % 1,08 g	Azobenzène	100	9,5	24 (Q = 38 C)	≃ 300
$Br\Phi NH^-$ 4,85 g	56 % 2,69 g	Dibromo-4.4' azobenzène, Dibromo-4.4' hydrazobenzène	534	20	36 (Q = 13 C)	≃ 2 200

2.2. *Comportement chimique.* — L'étude a été faite sur des solutions d'ions phénylamidure ΦNH^- et d'ions parabromophénylamidure $Br\Phi NH^-$, en évitant toute entrée d'air par saturation des solutions en hydrogène très pur et maintien sous une atmosphère d'hydrogène. Aucune électrolyse (oxydation électrochimique) n'est alors effectuée. Les résultats sont groupés dans le tableau II.

TABLEAU II.

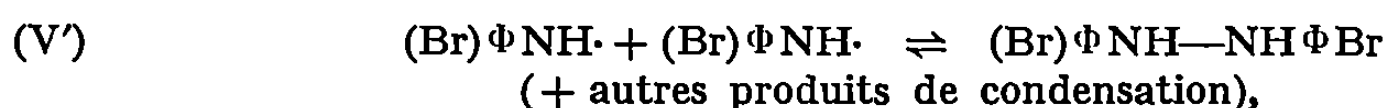
Quantité initiale.	Quantité ayant réagi après 24 h d'attente.	Produits identifiés.	Quantité trouvée (mg).	Rendement réel (par/quantité ayant réagi) (%).
ΦNH^- 2,14 g	26 % 550 mg	Azobenzène	39	≃ 7
$Br\Phi NH^-$ 2,064 g	85 % 1,770 g	Dibromo-4.4' azobenzène, Dibromo-4.4' hydrazobenzène	330	≃ 18,5

Ainsi, en l'absence de toute électrolyse, les ions ΦNH^- et $Br\Phi NH^-$ sont oxydés. Ce phénomène tendrait à expliquer l'évolution des courbes intensité-pòtentiel (avec une solution de $Br\Phi NH^-$) décrite précédemment. L'agent de cette oxydation serait l'ammoniac, on aurait la réaction



(V) $$(Br)\Phi NH^- + NH_3 \rightleftharpoons (Br)\Phi NH\cdot + e^-, NH_3$$

suivie de

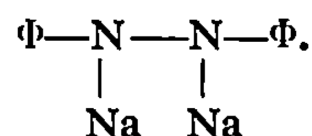


(V') $$(Br)\Phi NH\cdot + (Br)\Phi NH\cdot \rightleftharpoons (Br)\Phi NH\text{—}NH\Phi Br$$
(+ autres produits de condensation),



(VI) $$e^-, NH_3 \rightleftharpoons NH_2^- + 1/2\, H_2.$$

Kraus et Bien ([2]) ont montré que l'hydrazobenzène a un comportement acide dans l'ammoniac, et qu'en présence d'amidure de sodium, il y a formation du sel



$$\Phi\text{—}\underset{\mathrm{Na}}{\mathrm{N}}\text{—}\underset{\mathrm{Na}}{\mathrm{N}}\text{—}\Phi.$$

Dans ce cas, les réactions (V) et (VI) que nous avons envisagées seraient suivies de



(VII) $(Br)\Phi NH—NH\Phi(Br) + 2NH_2^- \rightarrow (Br)\Phi\overset{\ominus}{N}—\overset{\ominus}{N}—\Phi(Br) + 2NH_3$.

Cette réaction (VII) déplacerait l'équilibre (V) vers la droite. Kraus et Bien [2] ont montré aussi que le sel $(\Phi NNa)_2$ est stable en présence d'une solution d'électrons solvatés. Ceci est donc en faveur du mécanisme invoqué.

D'autre part, Russel et coll. [3] ont trouvé que l'oxydation des anilines en milieu basique par l'oxygène seul, ne conduit en aucun cas à la formation d'hydrazoïque correspondant. Ceci nous incite également à conclure que l'agent oxydant est principalement l'ammoniac.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) M. Herlem et A. Thiébault, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (à paraître).
(2) C. A. Kraus et P. B. Bien, *J. Amer. Chem. Soc.*, 55, 1933, p. 3609-3610.
(3) G. A. Russell et coll., *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 3824.

(Laboratoire de Chimie analytique et Laboratoire de Chimie organique de l'École Supérieure de Physique et de Chimie industrielles de Paris,
10, *rue Vauquelin,* 75-*Paris,*5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Les applications métallurgiques d'autoradiographies à haut pouvoir de résolution observables en microscopie optique ou électronique.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Laurent** et **Marc Aucouturier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les techniques d'autoradiographie permettent de localiser les éléments radioactifs dans les métaux à l'échelle de la structure micrographique [(1), (2), (3)]. Elles permettent facilement d'établir, pour des structures simples une concordance entre images microscopique et autoradiographique à de faibles grandissements. En revanche, pour des structures plus fines, le rapprochement peut être délicat et parfois impossible. De plus, la mauvaise résolution des méthodes actuelles n'autorise pas des grandissements élevés : avec des grains d'AgBr d'un diamètre moyen de 3 μm et une couche sensible de 15 μm environ, la limite de résolution d'un film « Lumilith » est d'une dizaine de microns et le grandissement ne peut dépasser 100 diamètres. Pour un film détachable d'emploi plus délicat (« Kodak » A-R 10), la couche sensible de 5 μm est formée de grains d'AgBr de 0,2 μm de diamètre; la limite de résolution est estimée à 5 μm et le grandissement n'excède pas 500.

Pour bénéficier des possibilités offertes par les microscopes optique ou électronique, il faut accroître la résolution et développer des techniques permettant de relier plus facilement la structure métallique à celle de l'autoradiographie. Nous avons donc cherché à transposer à la métallurgie les méthodes des biologistes (4) qui utilisent des émulsions nucléaires à grains de 500 à 1500 Å en couches monogranulaires pour des études à l'échelle de la cellule.

Cependant, en métallurgie, une activation des grains d'AgBr peut avoir lieu par interaction chimique avec le métal de l'émulsion lors du dépôt, de l'exposition et du développement. Entre couche sensible et surface métallique un film protecteur est donc interposé qui joue le rôle d'isolant, imperméable et transparent, et éventuellement celui de support décollable gardant l'empreinte de la structure.

A. A cette fin, nous avons utilisé le vernis cellulosique de Jacquet (5) dilué dans l'acétate d'isopropyle. Après polissage et attaque du métal, celui-ci, plongé dans le vernis dilué, est mis à sécher verticalement. La couche transparente ainsi obtenue a une épaisseur évaluée par des méthodes interférentielles à 0,15-2 μm et variable suivant la dilution du vernis et les conditions de séchage.

L'émulsion est fondue au bain-marie à 45°C sous éclairage inactinique orange et diluée à l'eau distillée. L'émulsion utilisée (« Ilford » L_4) a des

grains sensibles de 1400 Å de diamètre; la dilution conduit, après séchage, à une couche de 2 000 Å d'épaisseur. L'application se fait par trempage dans le mélange liquide, suivi d'un séchage vertical qui élimine l'excès d'émulsion. Pour éviter l'oxydation et la régression des images latentes, les échantillons sont maintenus sous argon à — 20°C, pendant l'exposition.

Le temps de pose est inversement proportionnel à l'activité spécifique de l'échantillon, au rendement de l'émulsion et proportionnel au carré du grandissement utilisé : en effet, pour une concentration donnée de grains développés sur l'objet, leur densité sur l'image est fonction du carré du

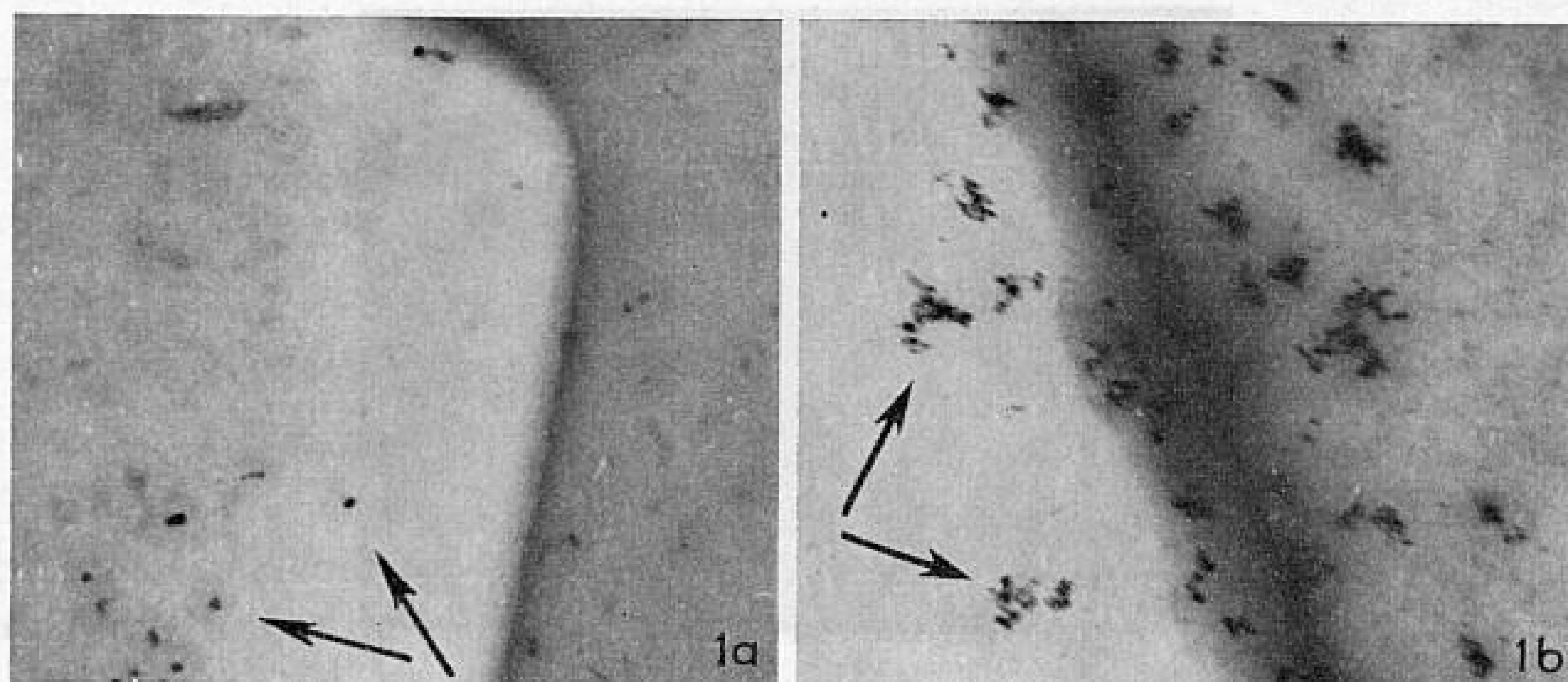


Fig. 1. — Micrographie électronique. Diffusion de ^{63}Ni dans le fer.
Les flèches indiquent les grains révélés.
Fig. 1 *a*. — ($G \times 40\,000$) : révélateur physique, grains de 300 Å.
Fig. 1 *b*. — ($G \times 15\,000$) : Révélateur classique, filament de 3 000 Å.

grandissement. Étant donné le faible diamètre des grains sensibles et le petit nombre de grains que peut rencontrer une particule dans des couches aussi minces, seuls les rayonnements de très haut pouvoir ionisant (^3H, par exemple, émet des β de 5,6 keV) donnent un rendement suffisant. L'émulsion est ensuite développée directement à la surface de l'échantillon dans un révélateur « grain fin ».

B. L'observation au microscope électronique nécessite de décoller l'ensemble autoradiographie-réplique. Le vernis étant soluble dans l'alcool, les bains de décollement usuels ne peuvent être utilisés. Pour autoriser un décollement mécanique dans l'eau additionnée de « Teepol », il a fallu augmenter la résistance, donc l'épaisseur du vernis. Les figures 1 *a* et 1 *b* montrent, dans l'application de la méthode au cas de la diffusion intergranulaire du ^{63}Ni dans le fer, la possibilité d'observer simultanément au

microscope électronique l'empreinte sur le vernis support de la structure du métal et les grains développés de l'autoradiographie.

Cependant, le mode de décollement donne une médiocre fidélité de l'empreinte et l'épaisseur du vernis ($\simeq$ 1 μm) conduit à une résolution de 3 μm environ. Ceci explique la dispersion des grains révélés. Aussi, dans le domaine de la microscopie électronique, il est nécessaire d'utiliser, comme l'ont proposé Gilpin et coll. ([7]), des répliques fines au carbone (400 Å). Une méthode physique de développement ([6]) permet d'atteindre des résolutions de 2 000 Å en réduisant les filaments d'argent d'environ 3 000 Å (*fig.* 1 *b*) à des grains de 300 Å (*fig.* 1 *a*).



Fig. 2. — Micrographie optique.
Superposition de l'autoradiographie et des joints de grains du fer
(G × 700).

C. L'observation au microscope optique de l'autoradiographie sur le métal ne nécessite aucun décollement et autorise une couche de vernis très mince (2 000 Å). La résolution, estimée à 0,5 μm, permet des grandissements de 1000. La figure 2 montre, dans le cas de l'étude de la diffusion intergranulaire de ^{63}Ni dans le fer, la superposition des joints de grains révélés par attaque chimique et de l'image autoradiographique. Le grandissement est élevé et, compte tenu de la pénétration du rayonnement de ^{63}Ni dans le fer, la largeur de la zone radioactive est de l'ordre de la limite de résolution : cette constatation qui a souvent été faite à partir des méthodes autoradiographiques classiques, nous a incités à reculer cette limite. A titre d'exemple, cette méthode a aussi été employée pour localiser les anciens joints de grains γ dans un acier allié de structure martensitique fine (*fig.* 3 *a*) : les joints austénitiques ont été marqués par ^{63}Ni par diffusion intergranulaire à 880°C; l'autoradiographie (*fig.* 3 *b*) montre le réseau de joints γ superposés à la structure martensitique actuelle. Les méthodes conventionnelles n'auraient pas permis pour cette structure fine, d'établir la correspondance entre les plages.

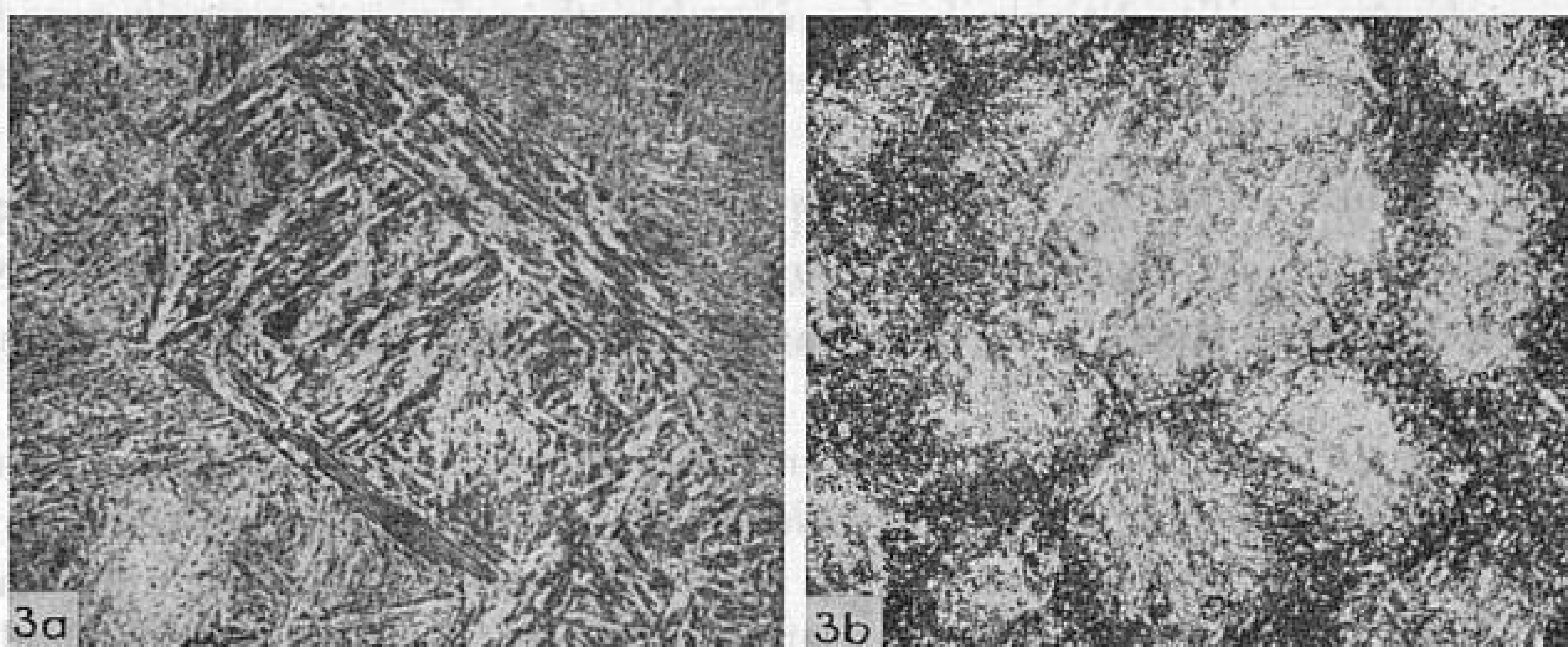


Fig. 3. — Micrographie optique (G × 800).
Les anciens joints γ apparaissent (*fig.* 3 *b*)
superposés à la structure martensitique actuelle de l'acier (*fig.* 3 *a*).

D. *En conclusion :*

— en microscopie optique, on peut utiliser les émulsions nucléaires liquides à grain fin dans une technique d'autoradiographie qui élimine les problèmes de concordance de plage entre autoradiographie et micrographie avec une limite de résolution inférieure au micron;

— en microscopie électronique, il est préférable d'utiliser les répliques au carbone (7).

Avec des traceurs à rayonnements très fortement ionisants peuvent être étudiés les problèmes métallurgiques liés à la diffusion dans des structures très fines et les défauts avec une limite de résolution inférieure à 0,2 μm.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) P. COULOMB, C. LEYMONIE et P. LACOMBE, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 1209.
(2) C. LEYMONIE, *Les traceurs radioactifs en métallurgie physique*, Dunod, Paris, 1960.
(3) H. J. GOMBERG, M. J. SINNOT et coll., *High resolution in autoradiography for study of grain boundaries in metals*, Report of Engineering Research Institute, University of Michigan, Ann Harbor, 1954.
(4) A. W. ROGERS, *Techniques of autoradiography*, Elsevier, 1967.
(5) P. A. JACQUET et E. MENCARELLI, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 57, 1960, p. 241.
(6) A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE et A. SEYEWETZ, *Comptes rendus*, 153, 1911, p. 102.
(7) C. B. GILPIN, N. A. TINER et coll., *Advances in electron Metallography*, vol. 6, A.S.M. 396, 1966, p. 7.

(*Laboratoire de Métallurgie*
de la Faculté des Sciences, 91-*Orsay*, *Essonne*
et *Centre de Recherches métallurgiques*
de l'École des Mines de Paris,
Laboratoire associé au C.N.R.S. n° 78,
60, *boulevard Saint-Michel*, 75-*Paris*, 6e.)

PHYSIQUE DES MÉTAUX. — *Étude des facteurs d'activation de la croissance par la base des trichites de cuivre.* Note (*) de M. **Alain Perez** et Mme **Mariette Régis**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le but de cette étude est d'obtenir des renseignements sur le mécanisme de croissance par la base de whiskers de cuivre préparés par réduction de Cu Cl à 300°C par l'hydrogène (1). Pour ces réductions, nous employons des blocs de CuCl polycristallin à grands domaines, purifiés par la méthode

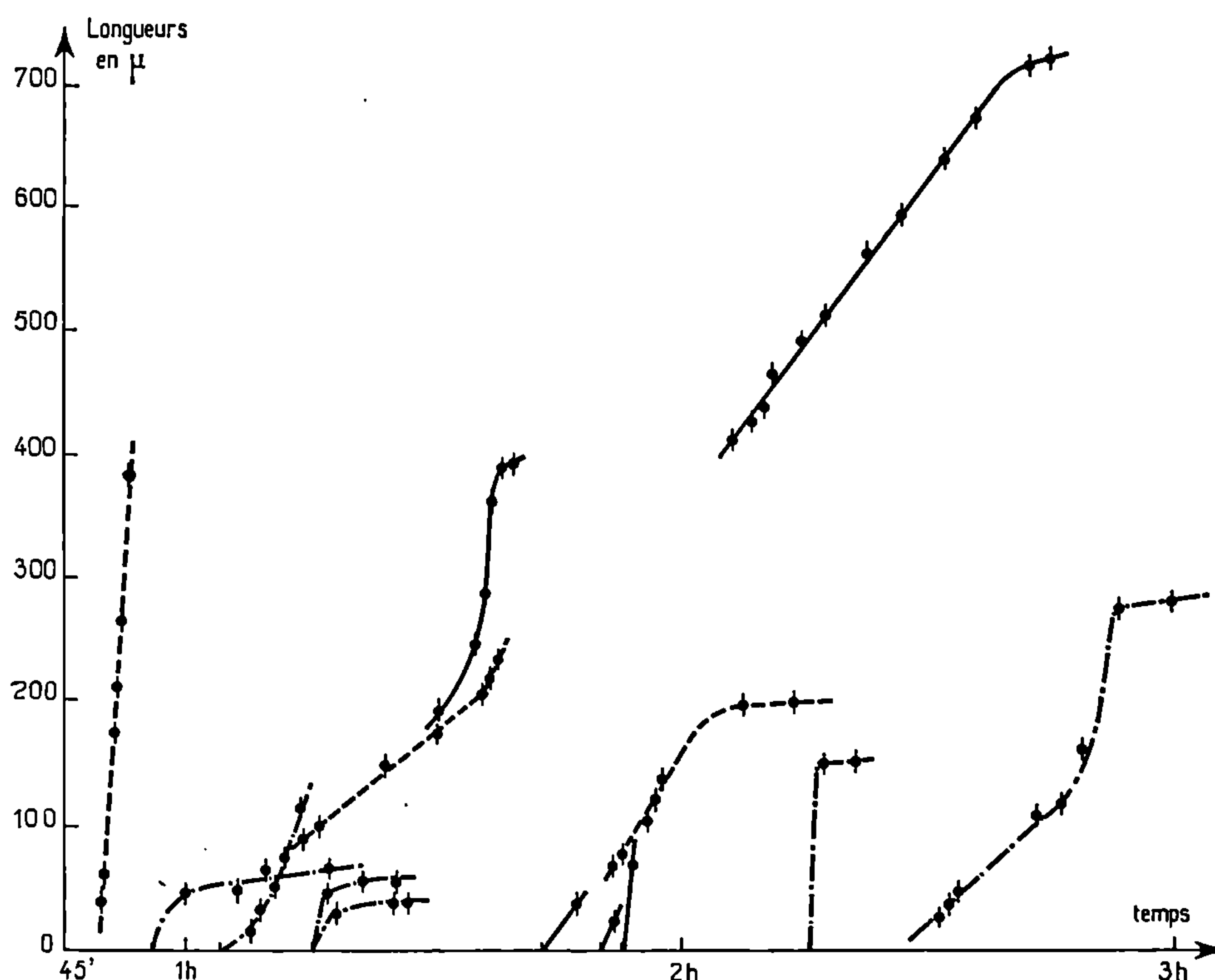


Fig. 1. — Exemples de courbes de croissance.

——— expériences de référence;
- - - - » avec des échantillons pré-irradiés;
—·—: » sous champ électrique.

de C. Schwab et coll. (2), ce qui assure une bonne reproductibilité des résultats. Nous observons la croissance de whiskers dans trois cas : réductions de référence de cristaux de CuCl intacts; réductions de cristaux identiques et de même provenance ayant subi au préalable une irradiation aux neutrons (10^{15} neutrons/cm^2); réductions de cristaux soumis à un

champ électrique pendant la réduction. Le dispositif utilisé pour observer et mesurer la vitesse de croissance des whiskers est décrit ailleurs ([3]).

1. Étude expérimentale. — *a. Réductions de référence.* — Nous observons trois stades de croissance distincts. Le premier stade, ou temps d'incubation θ, est le temps compris entre le début de la réduction et l'apparition des premiers whiskers. θ est de l'ordre de 1 h à 300°C. Au second

Tableau.

	P.	θ.	L_m.	D_p.
Réductions de référence	0,7	50	100	0,33
	1,01	60	240	1,3
	1,64	40	320	1,3
	0,3	90	60	1
	1	70	150	2
	1,32	50	100	1,5
Réductions de cristaux irradiés aux neutrons	1,65	20	280	1
	0,5	20	100	1,8
	0,77	30	100	2
	1,04	25	20	3
	1,05	30	20	0,6
Champ électrique (30 V/cm)	0,55	20	–	–
	0,7	20	170	5
	0,85	17	330	3
	0,75	20	100	3,5
	0,28	18	–	–
Champ électrique (15 V/cm)	1,32	20	660	3
	0,81	20	100	3,3
	0,54	17	80	6
	1,32	20	100	6
	0,9	22	100	8
	0,53	16	130	6
Champ électrique (10 V/cm)	0,4	30	180	4
	1,01	35	160	4,5
	1,08	28	140	4
	0,57	40	70	4

P, poids de l'échantillon en grammes; θ, temps d'incubation en minutes; L_m, longueur moyenne en microns; D_p, densité de population en whiskers par millimètre carré.

stade, on observe une croissance rapide des whiskers, suivie, au troisième stade, d'une croissance plus lente ([4]). Les autres paramètres caractéristiques de la croissance, tels que la vitesse de croissance, la longueur moyenne L_m des whiskers formés et leur densité de population D_p sont mesurés afin de les comparer à ceux trouvés dans le cas de cristaux pré-irradiés, ou en présence d'un champ électrique. Le tableau permet de comparer ces données expérimentales dans les trois cas.

b. Cristaux irradiés. — Nous observons également trois stades. Toutefois, θ est plus court; D_p, ainsi que les vitesses de croissance, sont légèrement plus grandes que dans le premier cas; les whiskers sont en moyenne plus courts. On peut comparer les vitesses dans les trois cas sur la figure 1.

c. Croissance assistée par le champ électrique. — Trois séries d'expériences sont réalisées sous 10, 15 et 30 V/cm. Nos mesures sont effectuées sur la face du cristal de CuCl la plus proche de la cathode; la croissance sur cette face présente, en effet, les caractéristiques les plus modifiées. θ est encore plus réduit que précédemment. D_p et L_m sont nettement supérieures aux deux cas précédents.

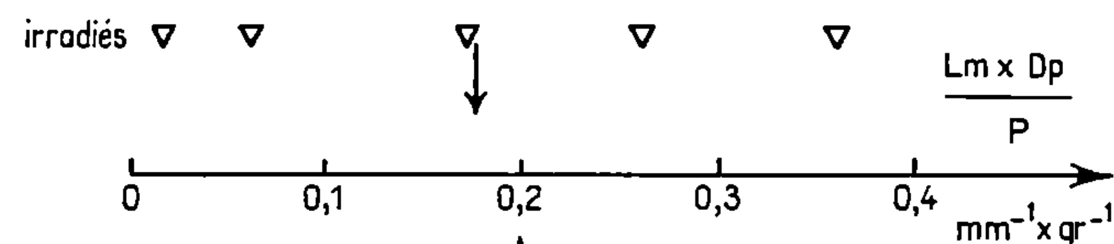


Fig. 2.

2. Discussion. — *a.* Le champ électrique ou l'irradiation ne modifient que très peu la vitesse de croissance (au maximum doublée). Cet effet est minime si on le compare à l'action de la température qui multiplie la vitesse par 100 ([3]).

b. Si on étudie $(L_m D_p)/P$, c'est-à-dire la longueur totale de whiskers portée par unité de poids ou de volume de cristal de CuCl, on obtient, pour les réductions de références et les échantillons irradiés, des ensembles de points dont les centres de gravité coïncident presque (*fig.* 2). Cela signifie que la proportion de cuivre qui contribue à la croissance des whiskers est la même dans les deux cas. Ce qui varie, c'est le nombre de défauts microscopiques ou « germes », responsables de la formation de whiskers. Ce nombre augmente sous irradiation, mais peu. L'irradiation favorise donc ces germes, mais n'est pas leur cause première. Le phénomène observé ici est donc très différent de celui de la création de défauts par irradiation pure.

c. Les effets les plus marqués sont observés sur θ. Tous les cristaux paraissent dans le même état de réduction lorsque la croissance commence; θ semble être le temps nécessaire à former sur le cristal de CuCl un film de cuivre d'épaisseur fixe. Le temps mis pour produire cette couche diminue lorsqu'on accélère la diffusion des ions cuivre en irradiant ou en appliquant un champ. Ces deux facteurs modifient les conditions de formation de cette couche, et donc les défauts et la répartition des contraintes à l'intérieur. Cette couche qui possède une grande énergie de défauts se réarrange

en formant des whiskers; dans cette seconde phase, l'irradiation ou le champ n'interviennent pratiquement pas car les vitesses de croissance sont peu modifiées. L'énergie libre de surface, positive dans une réduction (absence d'oxydation), sert de frein à la croissance.

Dans cette hypothèse, le meilleur modèle est celui proposé par F. C. Frank (5). Il suppose que sous l'action de contraintes dans la couche support, le métal diffuse à travers les joints de grains (*fig.* 3); le grain ABCD

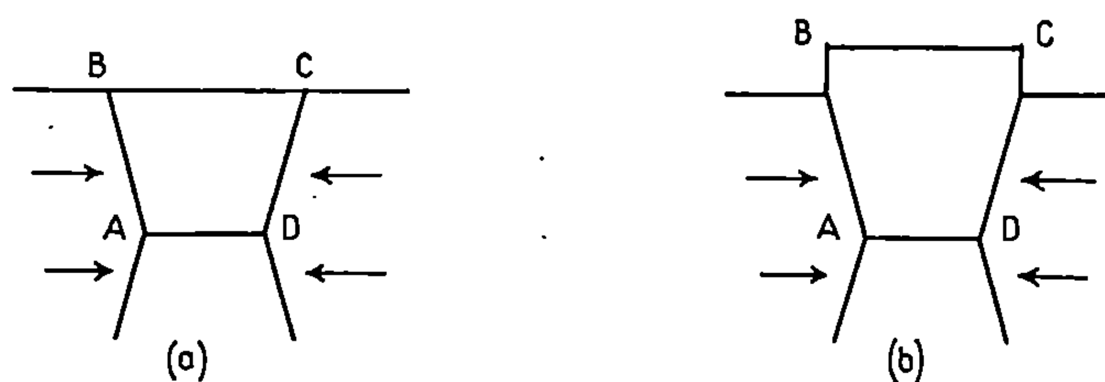


Fig. 3.

tend à grossir, mais ne peut croître que vers l'extérieur du substrat, formant ainsi un whisker. Ce mécanisme semble vérifié expérimentalement par M. Régis et J.-C. Calviac (3), dans une étude micrographique qui montre un whisker de cuivre formé à la limite de quatre grains. Toutefois, il faut faire une réserve sur le mécanisme de Frank, qui n'explique pas l'apparence lisse des faces latérales des whiskers que nous observons, ni leur section, de forme polygonale, bien constante sur toute leur longueur.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) S. S. Brenner, *Acta Met.*, 4, 1956, p. 62.

(2) C. Schwab, J. Ringeissen, R. Heimburger et S. Nikitine, Brevet C. N. R. S. n° 100.138.

(3) M. Régis, J. C. Calviac, *Journal of Crystal Growth*, 5, 1969 (à paraître).

(4) Pendant ce tout dernier stade, nous observons parfois des whiskers poussant par addition de matière au sommet, dont nous ne parlerons pas ici.

(5) F. C. Frank, *Growth and Perf. of Crystals*, J. Wiley, 1958, p. 119.

(*Laboratoire de Physique des Métaux,*
Faculté des Sciences de Montpellier,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Utilisation de dérivés de la diphosphine comme agents extractants.* Note (*) de MM. **Jacques Mesplède** et **Maurice Porthault**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont étudié les distributions du cobalt et de quelques éléments des terres rares (Nd, Gd, Er) entre l'eutectique fondu $LiNO_3$-KNO_3 à 160°C et des polyphényles. Ils ont utilisé le 1.2-bis-diphénylphosphinoéthane comme agent extractant. Dans le présent travail, ils ont donné les formules des complexes extraits et les constantes d'équilibre d'extraction pour les différents cations considérés.

Le système utilisé (eutectique $LiNO_3$-KNO_3 fondu, phase organique constituée de polyphényles) et les méthodes analytiques employées ont déjà été décrites [(1), (2)]. De plus, certaines distributions ont été confirmées par méthode radiométrique, en particulier pour le néodyme et le gadolinium en utilisant respectivement les isotopes ^{147}Nd et ^{153}Gd.

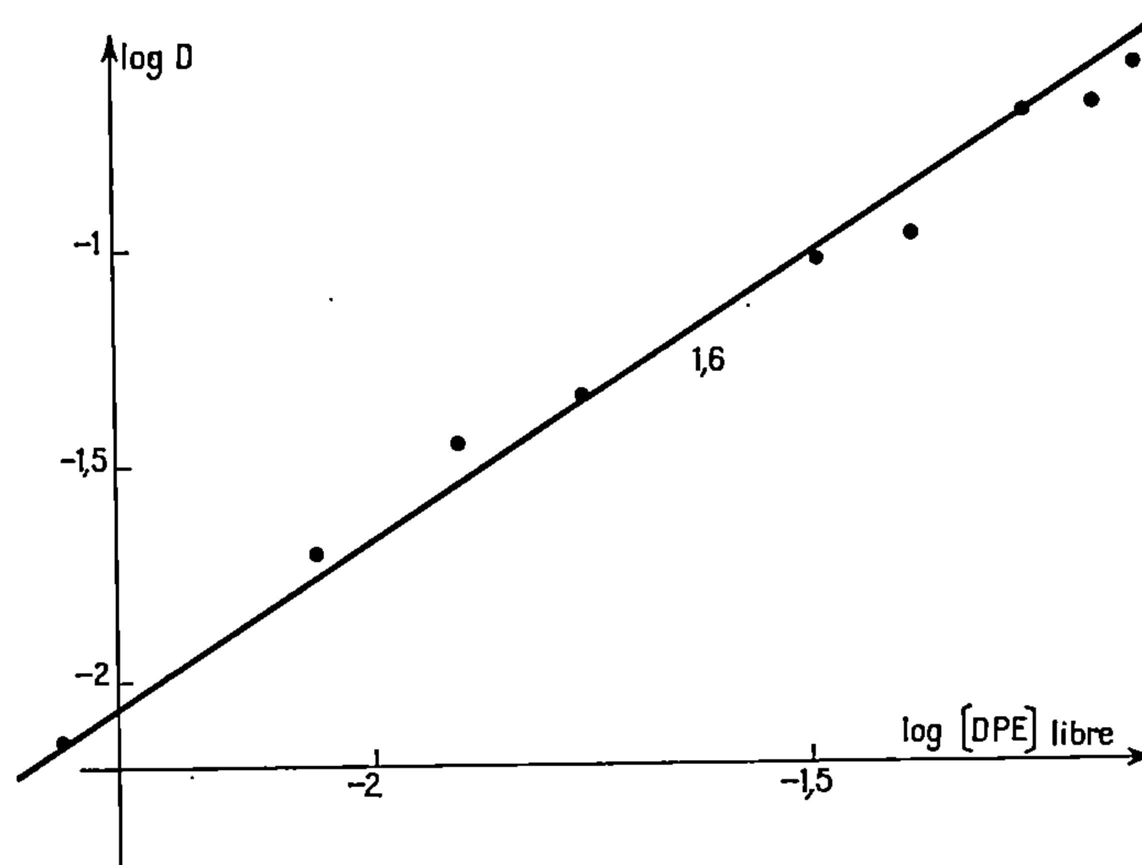


Fig. 1. — Courbe logarithmique donnant la variation du coefficient de distribution en fonction de [DPE] libre pour le cobalt.

Le 1.2-bis-diphénylphosphinoéthane (DPE) a été synthétisé dans le tétrahydrofuranne à chaud (3).

Les complexes correspondants du nitrate de cobalt $Co(NO_3)_2$ $(DPE)_2$ (4) et du chlorure de cobalt $CoCl_2$ $(DPE)_2$ (5) ont été synthétisés suivant les données de la littérature.

Distributions obtenues. — 1. *Avec le cobalt.* — Une étude cinétique préalable nous a montré que l'équilibre d'extraction était atteint au bout de 30 mn d'agitation. L'étude des spectres des phases organiques nous a permis de constater la présence d'un seul complexe extrait $Co(NO_3)_2(DPE)_2$ qui absorbe aux environs de 527 mμ.

Nous avons confirmé cette formule en construisant la courbe (*fig.* 1) $\log D = f(\log [L])$, D étant le coefficient de partage et [L] la concentration en agent extractant libre en phase organique. La pente de la droite obtenue est voisine de 2, ce qui nous permet d'affirmer qu'un seul complexe $Co(NO_3)_2(DPE)_2$ est extrait. La DPE, contrairement à d'autres agents tels la TPPO ([1]) ou la TPAO ([2]), est un faible extractant pour le cobalt puisqu'environ 10 % seulement de la quantité théorique permise par le nombre de moles de DPE est extraite dans nos conditions de concentration voisines de 10^{-2} M/l pour le métal et l'extractant.

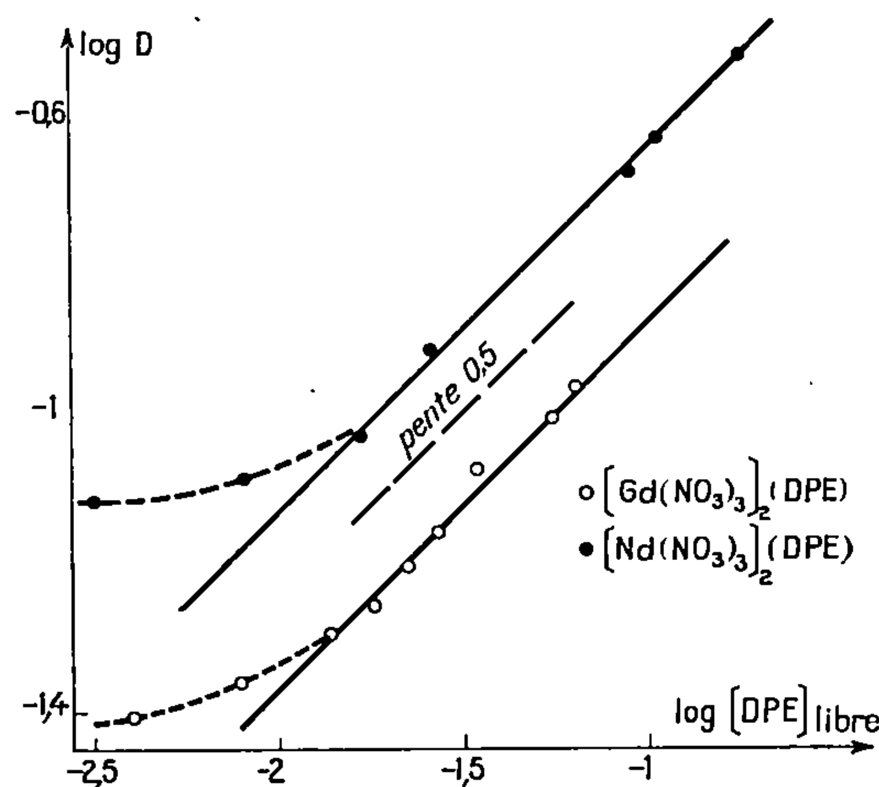


Fig. 2. — Courbes logarithmiques donnant la variation du coefficient de distribution en fonction de [DPE] libre pour le néodyme et le gadolinium.

En extrapolant la droite précédente, nous obtenons une valeur de la constante d'extraction $K = [Co(NO_3)_2(DPE)_2]_0/[Co]_m [DPE]_0^2$ voisine de 26, *m* et o désignant respectivement les phases organique et minérale.

2. *Avec les éléments des terres rares :* Nd, Gd, Er. — Une étude cinétique préalable nous a montré que l'équilibre d'extraction n'était atteint qu'au bout de 60 mn, et que les taux d'extraction décroissaient en même temps que le numéro atomique augmentait. C'est ainsi que les concentrations initiales en lanthanide et en agent extractant restant constantes, les pourcentages d'extraction passent respectivement de 15 à 12, puis 10 % pour le néodyme, le gadolinium et l'erbium dans les mêmes conditions de concentration que précédemment.

Les complexes avec la DPE n'étant pas décrits dans la littérature, le seul moyen d'identification était la pente des droites $\log D = f(\log[L])$ (*fig.* 2). Celles-ci voisines de 0,5 nous montrent que chaque atome de phosphore joue un rôle donneur envers un atome de métal, et nous pouvons écrire nos complexes $(Ln(NO_3)_3)_2(DPE)$.

Cette formule a été confirmée pour le néodyme et le gadolinium pour lesquels une étude spectrométrique γ a été réalisée à l'aide des traceurs ^{147}Nd et ^{153}Gd.

Comme nous pouvions nous y attendre, nous n'avons pas pu contrôler par méthode spectrale les formes extraites. La figure 3 montre que les spectres des sels purs dans l'acétone et des phases organiques dissoutes dans l'acétone présentent les mêmes pics d'absorption.

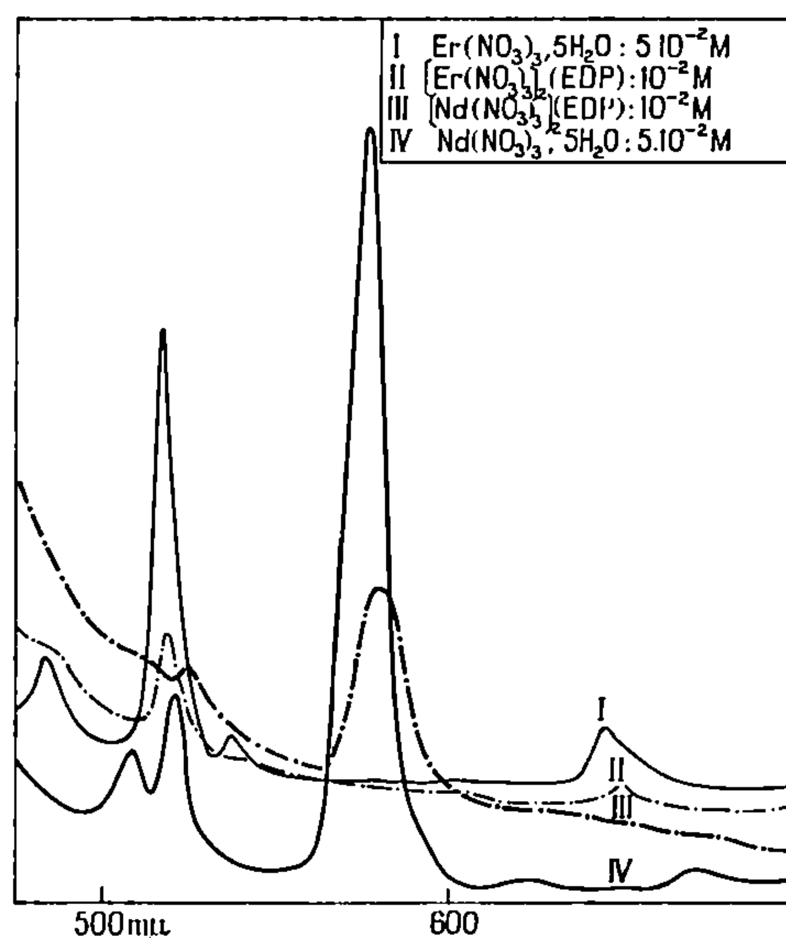


Fig. 3. — Spectres dans l'acétone des nitrates d'erbium et de néodyme et des complexes obtenus dans les phases organiques extraites entre 450 et 700 mμ.

Nous avons déterminé les constantes d'extraction qui sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Ln^{3+}.	Forme extraite.	$K = \frac{\{(Ln(NO_3)_3)_2\,DPE\}}{(Ln^{3+})^2\,(DPE)}$.
Nd	$(Nd(NO_3)_3)_2\,(DPE)$	25 ± 4
Gd	$(Gd(NO_3)_3)_2\,(DPE)$	15 ± 3
Er	$(Er(NO_3)_3)_2\,(DPE)$	10 ± 3

Les possibilités de séparation des lanthanides par la DPE restent faibles compte tenu du peu de différence des constantes d'extraction. En conclusion, la DPE de caractère donneur voisin de celui de la triphénylphosphine TPP comme le montre en particulier une étude chromatographique comparative en couche mince ([6]) est un faible agent extractant. Rappelons que la TPP n'extrait pas le cobalt dans nos conditions ([1]). Par contre, l'introduction d'un atome d'oxygène sur le phosphore augmente très nettement le pouvoir extractant, nous avons obtenu une extraction de 60 % avec le cobalt ([7]). Contrairement à ce qui a été enregistré avec la TPPO et la TPAO ([8]), l'extraction des terres rares avec la DPE diminue légèrement lorsque le numéro atomique augmente.

D'autre part, nous remarquons qu'avec la DPE, les deux atomes de phosphore donneurs d'une même molécule sont liés à un seul atome de métal pour le complexe extrait dans le cas du cobalt, alors que dans le cas des terres rares, ces deux atomes sont chacun relié à un seul atome métallique. Cette différence est peut-être attribuable à un empêchement stérique au voisinage des phosphores. En effet, avec les terres rares, la charge + 3 entraîne l'existence de trois coordinats nitrato autour de l'ion métallique.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) O. Vittori et M. Porthault, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 383.
(2) C. Gonnet, O. Vittori et M. Porthault, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 714.
(3) A. M. Aguiar et J. Beissler, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1660.
(4) A. Sacco et F. Gorieri, *Gazz. Chim. Ital.*, 93, 1963, p. 687.
(5) W. Horrocks, Van Hecke et Hall, *J. Inorg. Chem.*, 6, 1967, p. 694.
(6) C. Gonnet et A. Lamotte, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2932.
(7) J. Mesplède et M. Porthault (non publié).
(8) O. Vittori, J. Mesplède, C. Gonnet et M. Porthault, *International Symposium of Analytical Chemistry*, Birmingham, 21 juillet 1968.

(Centre de Chimie analytique de Lyon,
Laboratoire de Chimie analytique III,
Faculté des Sciences,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système nickel-*ZrS_2. *Structure et surstructure* $Ni_{0,50}ZrS_2$. Note (*) de MM. **Luc Trichet** et **Jean Rouxel**, présentée par M. Georges Champetier.

Le chauffage à 900°C, en tubes scellés de silice, de mélanges intimes de nickel pulvérulent et de disulfure ZrS_2 permet l'obtention de produits de composition Ni_xZrS_2 pour toute valeur de $x \leq 0,66$. L'étude radiocristallographique établit qu'il s'agit d'un phénomène où la structure CdI_2 du disulfure joue le rôle de structure d'accueil. Les positions prises par le nickel dans la maille sont discutées. Pour la composition $Ni_{0,50}ZrS_2$ une surstructure 2 *a'*, 2 *c'* a été observée : elle traduit une répartition ordonnée du nickel dans ses sites.

Dans une publication antérieure [1] nous signalions l'obtention d'une phase originale $CuZr_2S_4$, à structure spinelle, par interaction directe cuivre-ZrS_2 au-delà de 600°C. Une étude dans des conditions analogues du système nickel-ZrS_2 mène à des résultats très différents.

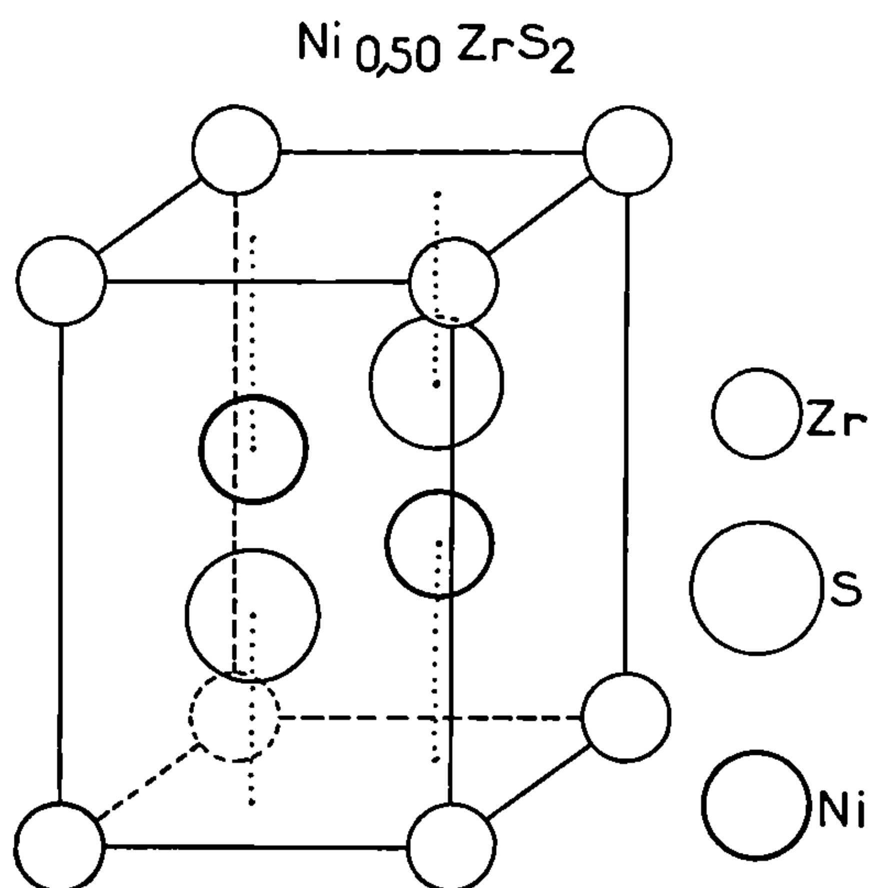


Fig. 1. — Le nickel occupe statistiquement un sur quatre de ses sites.

Des quantités soigneusement pesées de nickel pulvérulent très pur et de disulfure de zirconium ont été finement mélangées et soumises à plusieurs cycles de chauffage de 5 jours chacun, à 900°C en tubes scellés de silice. Chaque période de chauffe est précédée d'une agitation prolongée des tubes, lesquels sont par ailleurs revêtus à l'intérieur d'un mince film protecteur de carbone. Avant ouverture les tubes sont brutalement trempés à l'eau glacée.

Pour chaque opération, et même pour celles mettant en œuvre de très faibles teneurs en nickel, les produits de réaction sont noirs alors que le disulfure utilisé est brunâtre. Les spectres X Debye-Scherrer ne présentent

aucune raie attribuable au nickel pour toute composition inférieure à $Ni_{0,60}ZrS_2$. Ces spectres sont proches de celui de ZrS_2 et peuvent s'indexer sur la base d'une conservation de la symétrie hexagonale de la maille d'accueil en faisant intervenir une diminution très faible et progressive de la valeur des paramètres. L'obtention de monocristaux dans des préparations de composition $Ni_{0,50}$ a permis une étude structurale directe. Les

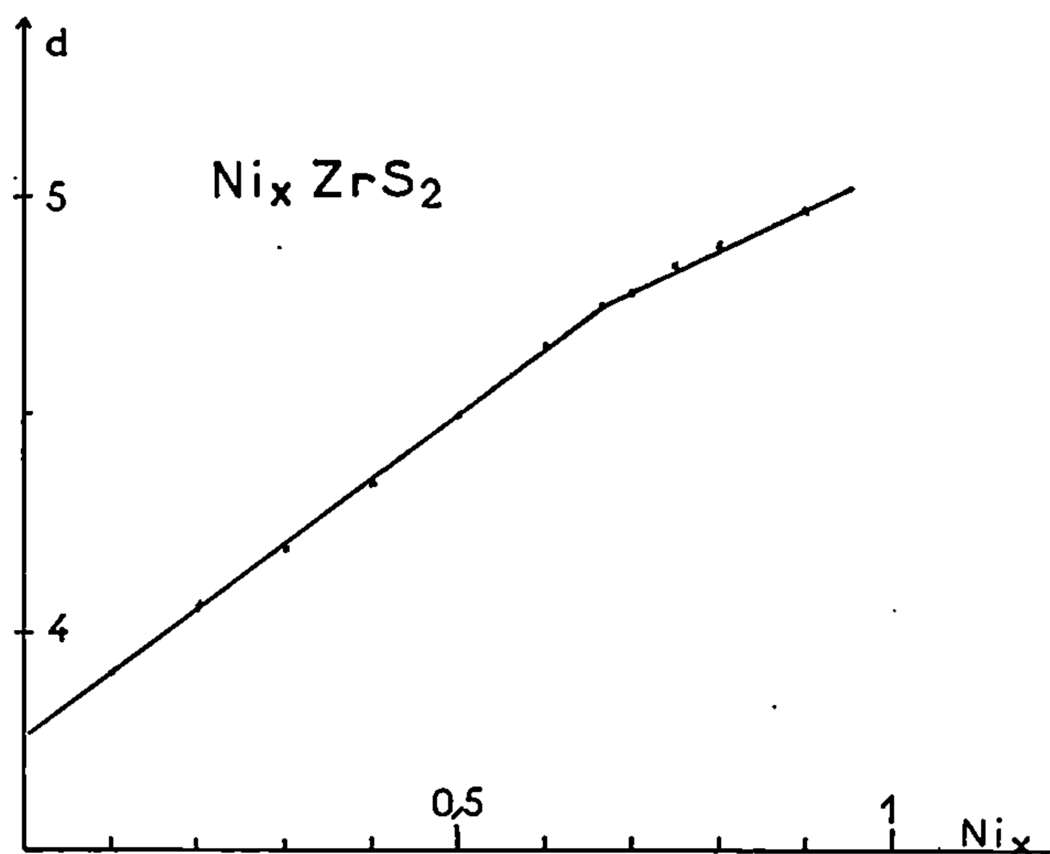


Fig. 2.

cristaux, soumis au préalable à l'analyse chimique, répondent bien à la formule $Ni_{0,50}ZrS_2$ et ont bien la même composition que la poudre dont ils sont issus.

Les spectres de von Laue par transmission établissent la symétrie hexagonale. Les valeurs des paramètres *a* et *c* déduites des diagrammes de Bragg et de Weissenberg et affinées après indexation des spectres de poudre sont alors :

$$a' = 3{,}64 \pm 0{,}01 \text{ Å}, \qquad c' = 5{,}80 \pm 0{,}01 \text{ Å}.$$

La densité mesurée ([2]), $d = 4{,}50$, implique la présence d'un motif $Ni_{0,50}ZrS_2$ par cellule élémentaire ($d_{calc} = 4{,}58$). L'indexation des différentes taches ne permet de relever aucune règle d'extinction particulière ($P\bar{3}m_1$).

Les positions les plus évidentes pour le nickel concernent les sites (*b*) du type 0, 0, 1/2 dont l'occupation traduirait un passage structural classique Cd I_2-NiAs. Cependant, le calcul dans cette hypothèse, des facteurs de structure relatifs aux diverses réflexions *h*, *k*, *l* observées, oblige à rejeter cette proposition. Par contre, ces mêmes réflexions impliquent l'occupation par le nickel de positions du type (*d*), 1/3, 2/3, *z* et 2/3, 1/3, $\bar{z}$, complémentaires de celles occupées par le soufre (*fig.* 1). Les premiers calculs mènent au meilleur accord pour $Z = 0{,}31$ (le coefficient de reliabilité vaut

alors 0,090). Cependant une étude complète de la structure est actuellement en cours sur la base des sommations de Patterson réalisées sur des diagrammes de Weissenberg intégrés. Elle doit permettre de préciser ce point.

TABLEAU.

Les raies affectées d'un astérisque sont particulières à la surstructure 2 *a'*, 2 *c'*.

h k l.	I.	$d_{mes.}$	$d_{calc.}$
0 0 2	F	5,786	5,80
1 0 1	tf	5,54	5,543*
1 1 1	tf	3,49	3,48 *
1 0 3	tf	3,300	3,297*
2 0 0	m	3,156	3,155
2 0 2	TF	2,769	2,771
1 1 3	ttf	2,649	2,652*
2 1 1	tf	2,339	2,336*
2 1 2	tf	2,210	2,206*
2 0 4	F	2,135	2,135
3 0 1	tf	2,065	2,070*
2 1 3	tf	2,034	2,030*
0 0 6	m	1,934	1,933
2 2 0	F	1,821	1,822
2 2 2	m	1,738	1,738
2 1 5	tf	1,664	1,663*
2 0 6	F	1,649	1,648
4 0 0	tf	1,579	1,578
4 0 2	m	1,524	1,522
0 0 8	f	1,451	1,450
4 0 4	m	1,387	1,386
2 1 7	tf	1,362	1,361*
2 2 6	m	1,328	1,326
2 0 8	f	1,319	1,317
1 0 9	tf	1,260	1,263*
4 0 6	f	1,226	1,222
4 2 0	tf	1,192	1,192
4 2 2	m	1,171	1,168
2 2 8	m	1,137	1,135

Nous avons cherché à préparer des monocristaux pour d'autres teneurs en nickel : les essais se sont, pour l'instant, révélés infructueux. Les diagrammes Debye-Scherrer des produits pulvérulents obtenus ne nous permettent pas d'affirmer en toute certitude qu'il s'agit d'un phénomène continu de pénétration du nickel dans la structure d'accueil, bien qu'ils soient tous indexables par référence au spectre de ZrS_2. Cependant, la courbe de variation de la densité en fonction de x dans Ni_xZrS_2 (*fig.* 2) fixe la limite de composition à $Ni_{0,00}ZrS_2$. En deçà les valeurs mesurées sont en parfait accord avec celles que l'on peut calculer en admettant une insertion de nickel, au-delà elles correspondent au mélange $Ni_{0,06}ZrS_2$-nickel libre.

En soumettant une composition $Ni_{0,50}ZrS_2$ à un chauffage de 21 jours en tube scellé de silice sous pression d'iode et en refroidissant très lentement l'échantillon, nous avons obtenu des cristaux lamellaires qui se sont révélés être une surstructure 2 a', 2 c', a' et c' étant les paramètres de la phase $Ni_{0,50}ZrS_2$ désordonnée. Des recuits prolongés de poudres $Ni_{0,50}ZrS_2$ mènent au même résultat. Le tableau rend compte des spectres de la phase ordonnée et de la phase désordonnée.

Le comportement de ZrS_2 se révèle donc très différent de celui de TiS_2 dans les mêmes conditions : $Ni_{0,50}TiS_2$ ([3]) est monoclinique du type Cr_3S_4 à lacunes ordonnées ([4]).

(*) Séance du 13 octobre 1969.

([1]) *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1322.
([2]) P. Hagenmuller, M. Pouchard et L. Rabardel, Brevet C. N. R. S., 1965.
([3]) Ross, Plovnick, Vlasse et Wold, *Inorganic Chemistry*, 7, n° 1, 1968, p. 127-129.
([4]) Chevreton, *Bull. Soc. franç.-Minér. Cristal.*, 40, 1967, p. 592-597.

(*Laboratoire de Chimie minérale A,*
Faculté des Sciences de Nantes,
B. P. n° 1044, 44-*Nantes,*
Loire-Atlantique.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Chloresulfates de manganèse et de nickel.* Note (*) de MM. **Serge Noël**, **Gérard Palavit** et **Jean-Claude Fischer**, présentée par M. Georges Champetier.

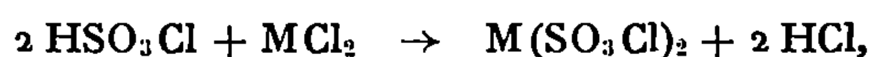
Les auteurs isolent le chloresulfate de nickel et celui de manganèse inconnu à ce jour. Ils en étudient le spectre infrarouge, compatible avec la présence de SO_3Cl^-, ainsi que la décomposition thermique.

Si de nombreux chloresulfates alcalins ou alcalinoterreux sont maintenant connus [(1), (2)] voire étudiés, on trouve par contre peu de détails dans la bibliographie concernant les chloresulfates de métaux de transition; en effet, Lucinskij (3) pense avoir obtenu par action directe de SO_3 sur des chlorures, notamment les composés $CdCl_2$, 2 SO_3; $CoCl_2$, 2 SO_3; $CuCl_2$, 4 SO_3 et $NiCl_2$, 4 SO_3, qu'il assimile à des produits d'addition de l'anhydride sulfurique sans pouvoir établir la présence de l'ion chloresulfate ou chloredisulfate. Plus récemment, Woolf et coll. (4) signalent les chloresulfates de nickel, cobalt et cuivre, qu'ils préparent en vue d'une comparaison spectroscopique avec les fluoresulfates correspondants.

La valeur d'électronégativité relativement élevée des métaux de transition devrait apporter des modifications des propriétés tant physiques que chimiques par rapport aux chloresulfates alcalins.

Cette remarque nous a amenés à nous intéresser aux chloresulfates de nickel et de manganèse.

Nous avons utilisé une réaction de déplacement du chlorure d'hydrogène acide faible par l'acide chloresulfurique acide fort :



$$2\,HSO_3Cl + MCl_2 \rightarrow M(SO_3Cl)_2 + 2\,HCl,$$

en introduisant le chlorure anhydre sous agitation dans l'acide chloresulfurique, suivant le dispositif décrit par (5).

Après filtration et lavage à SO_2 on obtient des substances pulvérulentes fumant à l'air humide. Ils sont stables à température ordinaire.

Les résultats de dosage font apparaître des rapports S/Cl voisins de 1 et S/métal, voisin de 2, en bon accord avec des composés de type $M(SO_3Cl)_2$.

Il faut remarquer que l'acidité des solutions aqueuses de chloresulfates de nickel et de manganèse est toujours supérieure à la valeur théorique. Il s'agit d'un phénomène reproductible qui n'est pas observé pour les chloresulfates alcalins. Nous supposons pour l'instant qu'il s'agit d'un renforcement de l'acidité du milieu en raison de la formation par le cation d'un ion complexe. Une étude est en cours à ce sujet.

Nous avons voulu caractériser dans ces composés la présence du groupement SO_3Cl par spectroscopie infrarouge (« Perkin-Elmer » 457) dans la zone 1500-450 cm^{-1}. Les spectres obtenus sont parfaitement reproductibles

mais néanmoins limités à 450 cm^{-1} en raison de l'utilisation impérative de fenêtres en AgCl, ce qui interdit la caractérisation de la liaison S—Cl proprement dite. Mais en comparant nos fréquences avec celles attribuées par [1] à l'ion SO_3Cl^- dans les sels de Ca^{++} et Sr^{++} on constate que les raies sont peu déplacées pour les chloresulfates, que nous avons préparés (tableau).

TABLEAU.

	Ni^{2+}.	Mn^{2+}.	Sr^{2+}.	Ca^{2+}.	
	505	–	–	–	–
	–	532	535	545	ν_3(A)
	565	549 / 560	569	568 / 599	ν_5(E)
Bande large	605	635	613	637	$\nu_2 + \nu_6$
Bande large	645	–	639	657	$\nu_1 - \nu_2$
	–	–	–	770	$\nu_3 + \nu_6$
	–	876	871	869	$\nu_6 + \nu_5$
	960	980	975	972	$\nu_2 + \nu_5$
Bande large	1060	1070	1071	1077	ν_1(A)
Bande large	1080	1080	1082	1100	$2\nu_3$
Bande large	1185	1235	1261	1242	ν_4(E)
Bande large	1270	1302	–	1306	$\nu_1 + \nu_6$

Pour l'instant, si le spectre de $Mn(SO_3Cl)_2$ est bien résolu, celui de $Ni(SO_3Cl)_2$ est moins satisfaisant.

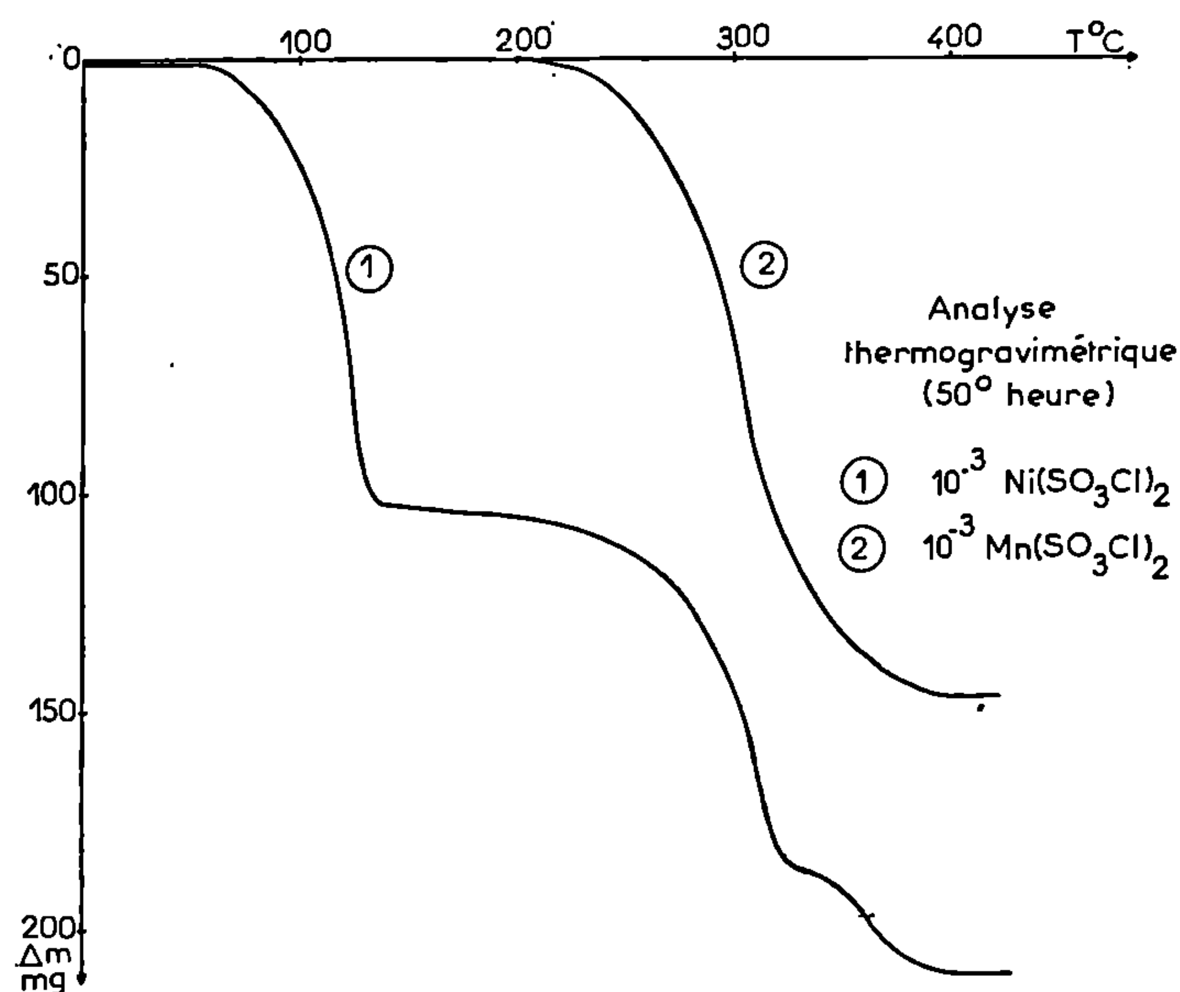
Les chloresulfates de nickel et de manganèse possèdent un spectre X caractéristique.

La spectroscopie infrarouge ne nous ayant pas permis de confirmer l'hypothèse d'une covalence partielle entre le cation de transition et le groupement chloresulfate, nous avons alors envisagé l'étude de la stabilité thermique de ces composés en vue d'une comparaison avec les chloresulfates alcalins. L'étude par A.T.G. du chloresulfate de nickel donne la courbe 1 de la figure; une étude complémentaire par analyse thermique différentielle sur appareil Linseis a été réalisée. On peut observer sur la courbe d'A. T. G. une première perte entre 60 et 120°. Elle est de 107 $\pm$ 2 mg/millimole : les gaz dégagés sont caractérisés par spectroscopie Raman et dosage comme étant du chlorure de disulfuryle. Le diffractogramme X du résidu solide révèle d'une façon certaine la présence de chlorure de nickel associé à un autre composé. Le chlorure de nickel se sublimant lentement à ces températures il nous a été possible d'atteindre le composé inconnu en chauffant isothermiquement à 120° pendant plusieurs jours. Les résultats de dosage donnent un rapport S/Ni égal à 2 et le bilan pondéral est en bon accord avec la présence d'un disulfate que l'on trouve également lors de la décomposition thermique des chloresulfates alcalins à la fin de la première perte. Par conséquent, la réaction s'écrit vraisemblablement :

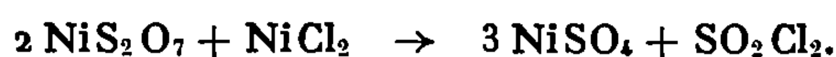


$$Ni(SO_3Cl)_2 \rightarrow 1/2\, NiS_2O_7 + 1/2\, NiCl_2 + 1/2\, S_2O_5Cl_2.$$

On a remarqué sur la courbe A. T. D. un seul pic correspondant à cette première perte. La courbe A. T. G. se poursuit par un palier présentant une légère inclinaison en raison de la sublimation partielle de $NiCl_2$; puis apparaît une deuxième perte allant de 240 à 310°C. Une troisième beaucoup plus faible se produit presque immédiatement. Ces deux pertes correspondent bien aux pics endothermiques que nous observons sur la courbe A. T. D. aux mêmes températures.



Nous expliquons la deuxième perte par une réaction du disulfate de nickel avec le chlorure restant selon



$$2\,NiS_2O_7 + NiCl_2 \rightarrow 3\,NiSO_4 + SO_2Cl_2.$$

Comme une partie du chlorure s'est sublimée entre 120 et 310°C, il subsiste un excès de NiS_2O_7 qui se décompose, donnant lieu à la troisième perte suivant :

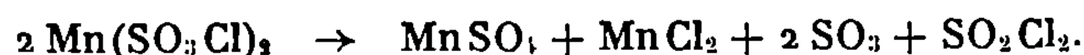


$$NiS_2O_7 \rightarrow NiSO_4 + SO_3.$$

SO_3 et SO_2Cl_2 sont détectés par spectroscopie infrarouge. Le diffractogramme X du résidu obtenu en fin de thermolyse permet de caractériser exclusivement la présence de sulfate de nickel anhydre, confirmée par le dosage.

Par contre, avec le chloresulfate de manganèse nous obtenons une courbe thermogravimétrique d'allure tout à fait différente (courbe 2); en effet, elle ne présente qu'une seule perte entre 240 et 320°C. Le résidu final est un mélange en quantités égales de sulfate et de chlorure de manganèse caractérisés par le cliché X et le dosage. Les gaz formés au

cours de cette thermolyse sont caractérisés comme SO_2Cl_2 et SO_3 par spectroscopie infrarouge. La réaction peut s'écrire globalement :



$$2\,Mn(SO_3Cl)_2 \rightarrow MnSO_4 + MnCl_2 + 2\,SO_3 + SO_2Cl_2.$$

Cependant, bien que le mode de décomposition thermique de $Mn(SO_3Cl)_2$ paraisse différent de celui de $Ni(SO_3Cl)_2$ nous pensons qu'il s'agit de phénomènes analogues masqués par la température plus élevée de la décomposition du chloresulfate de manganèse. En effet, le chlorure de disulfuryle qui aurait pu se former, serait dissocié à cette température et la présence en fin de thermolyse, de la totalité du chlorure de manganèse formé implique que le disulfate, s'il se forme, pourrait n'avoir qu'une existence transitoire.

Ces résultats nous permettent d'observer que, si le mode de décomposition thermique paraît identique à celui des chloresulfates alcalins, la stabilité thermique, par contre, est moins grande surtout pour le chloresulfate de nickel qui se décompose à température peu élevée, ce qui nous permet d'isoler la phase intermédiaire. Par conséquent, il est logique de penser que la liaison entre le cation de transition et le groupement chloresulfate ne présente pas un caractère purement ionique.

(*) Séance du 29 octobre 1969.
(1) CIRUNA et ROBINSON, *Can. J. Chem.*, 46, 1968, p. 1715.
(2) E. PUSKARIC et J. HEUBEL, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 965.
(3) LUCINSKIJ, *Zur. Obscej. Chem.*, 8, 1938, p. 1864-1869.
(4) A. A. WOOLF et coll., *J. Inorg. Nuc. Lett.*, 3, n° 10, 1967, p. 427-429.
(5) Y. AUGER, M. WARTEL, S. NOËL et J. HEUBEL, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 997.

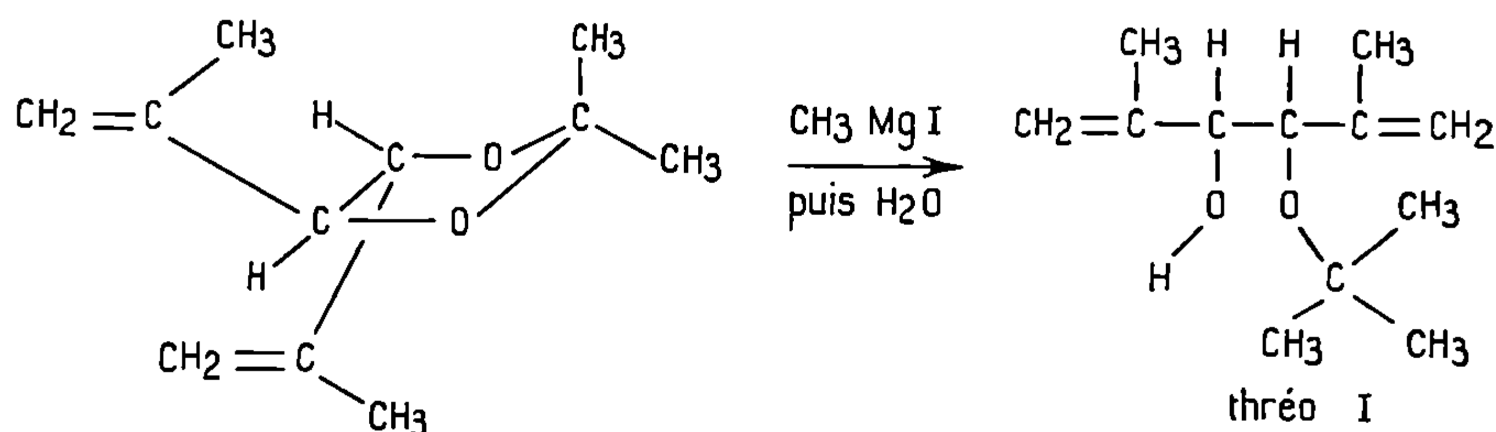
(*Faculté des Sciences de Lille, Service Chimie minérale I-C.*8, B. P. n° 36, 59-*Lille-Gare, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action de l'iodure de méthyl-magnésium sur quelques acétals cycliques.* Note (*) de MM. **Michel Colineau**, **Pierre Martinet** et **Guy Mousset**, présentée par M. Georges Champetier.

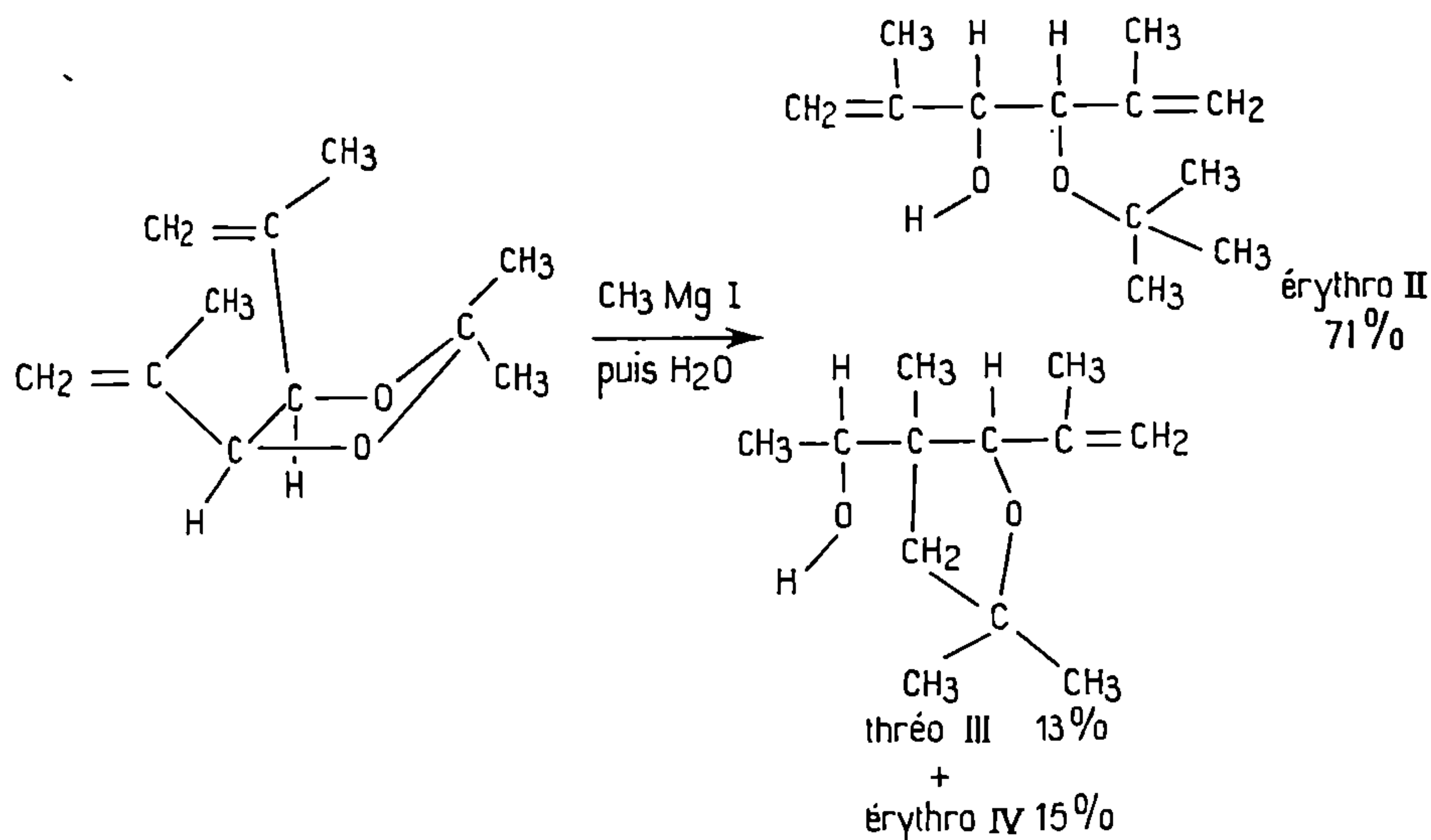
L'action de l'iodure de méthyl-magnésium sur deux types d'acétals cycliques nous a permis de mettre en évidence, outre l'ouverture du cycle acétalique, des réactions d'isomérisation de l'acétal *cis* dans le cas des dioxolannes du glycol bisecondaire, ou de transpositions pour les acétals issus du glycol secondaire-tertiaire.

L'ouverture des acétals cycliques par les dérivés organométalliques a fait l'objet de diverses études [(1) à (4)] mais peu d'auteurs ont envisagé l'influence de la stéréochimie de l'acétal sur son mode de réaction (5). Nous avons pensé reprendre ces travaux dans le cas d'acétals, de glycols α, α'-diéthyléniques diastéréoisomères.

1. Dioxolannes du diméthyl-2.5 hexadiène-1.5 diol-3.4. — Les acétals obtenus avec l'acétone selon (6) ont été soumis à l'action de l'iodure de méthyl-magnésium (3). Avec l'acétal *trans*, seul l'hydroxy-éther thréo (I) attendu est effectivement obtenu après hydrolyse.



Avec l'isomère *cis*, trois produits ont été isolés :



Dans une Note précédente ([7]), nous avions pu montrer que l'action d'un acide de Lewis sur l'acétal *cis* provoquait son isomérisation avec formation d'un aldéhyde tétrahydrofuranique substitué. L'addition de CH_3MgI sur ce composé conduit aussi au mélange des alcools (III) et (IV). Ces produits sont sensibles à un chauffage prolongé, néanmoins nous avons pu les séparer par chromatographie en phase vapeur (colonne Carbowax 20 M, 10 pieds : T, 150°C; H_2, 200 ml/mn).

— Hydroxy-éther thréo (I) :

		Analyse $C_{12}H_{22}O_2$. C.	H.
n_D^{22} 1,4478	% cal.........	72,72	11,11
d_4^{22} 0,905	% exp........	71,97	10,83

— Hydroxy-éther érythro (II) :

		Analyse $C_{12}H_{22}O_2$. C.	H.
n_D^{20} 1,4505	% cal.........	72,72	11,11
d_4^{20} 0,966	% exp........	71,64	11,05

Spectres infrarouges :

3 571 (—OH), 1616 ($>C=C<$), 1449, 1366, 1183 et 1053 cm^{-1}

— Alcool thréo (III) :

		Analyse $C_{12}H_{22}O_2$. C.	H.
n_D^{24} 1,4629	% calc........	72,72	11,11
d_4^{24} 0,993	% exp........	72,87	11,24

— Alcool érythro (IV) :

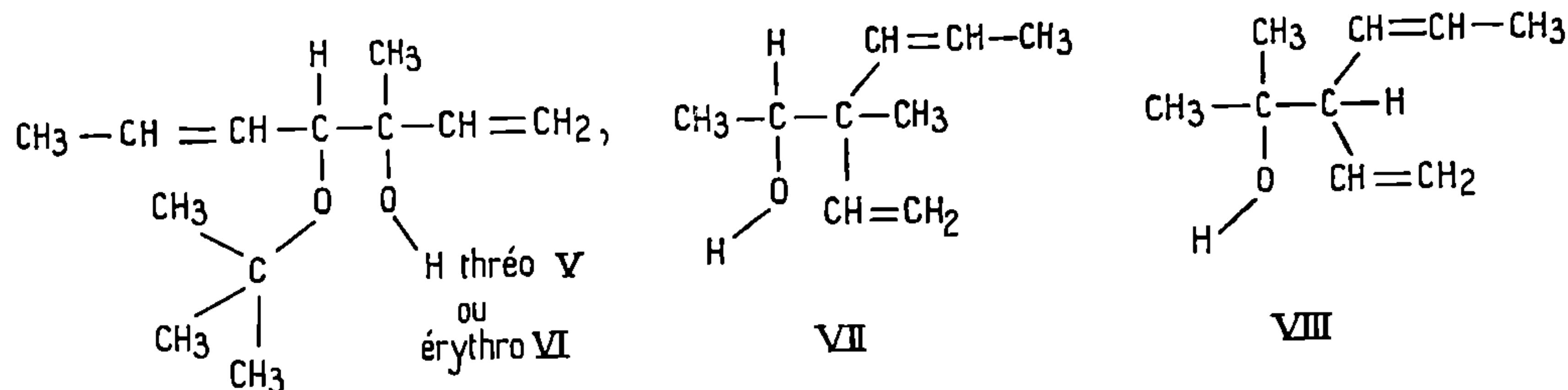
		Analyse $C_{12}H_{22}O_2$. C.	H.
n_D^{24} 1,4668	% calc........	72,72	11,11
d_4^{24} 0,977	% exp........	72,81	11,13

Spectres infrarouges :

3 570 (—OH), 2 976 (CH_3—C—), 1639 ($>C=C<$), 1445 et 1054 cm^{-1}

2. Acétals du méthyl-3 heptadiène-1.5 diol-3.4 *trans*. — Les deux acétals isomères ont été soumis à l'action de l'iodure de méthylmagnésium. Pour l'isomère *cis*, la réaction est facilitée, car l'approche par

la molécule d'organomagnésien est plus aisée (5). Dans chaque cas nous avons pu isoler trois produits :



La séparation de ces produits a nécessité l'emploi conjugué de la chromatographie sur colonne de silicagel et de la C. P. V. (colonne de 20 pieds à 30 % de Carbowax 20 M : T, 150°C; H_2, 150 ml/mn).

— Hydroxy-éther thréo (V) :

		Analyse $C_{12}H_{22}O_2$. C.	H.
n_D^{20} 1,4459	% calc........	72,72	11,11
d_4^{16} 0,850	% exp........	72,43	11,21

— Hydroxy-éther érythro (VI) :

		Analyse $C_{12}H_{22}O_2$. C.	H.
n_D^{22} 1,4465	% calc........	72,72	11,11
d_4^{22} 0,866	% exp........	72,72	11,05

Spectres infrarouges :

3 570 (—OH), 2 985 $\left(CH_3—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\right)$, 1667, 1639 $\left(\rangle C=C\langle\right)$, 1449, 1366 et 1087 cm^{-1}.

— Méthyl-4 vinyl-4 hexène-2 ol-5 (VII) :

		Analyse $C_9H_{16}O$. C.	H.
n_D^{21} 1,4641	% calc........	77,14	11,42
d_4^{21} 0,877	% exp........	76,93	11,35

Spectres infrarouges :

3 610, 3 497(—OH), 2 955 $\left(CH_3—\overset{|}{\underset{|}{C}}—\right)$, 1629 $\left(\rangle C=C\langle\right)$, 1445, 1370, 1258 et 970 cm^{-1}.

— Méthyl-5 vinyl-4 hexène-2 ol-5 (VIII) :

		Analyse $C_9H_{16}O$. C.	H.
n_D^{21} 1,4575	% calc........	77,14	11,42
d_4^{21} 0,854	% exp........	77,27	11,62

Spectre infrarouge :

3 610, 3 497(—OH), 2 985(CH₃—C—), 1634(>C=C<), 1449, 1370, 1166 et 965 cm^{-1}

Une étude systématique a été faite avec divers organomagnésiens, les résultats détaillés seront publiés ultérieurement.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) G. Blomberg, A. D. Vreugdenhil et Tj. Homsma, *Recueil. Trav. chim.*, 82, 1963, p. 555.

(2) R. Quelet et J. d'Angelo, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 9, 1967, p. 3390.

(3) M. F. Shostakovskii, A. S. Atavin, S. E. Korostova et B. A. Trofimov, *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S.* (trad. angl.), 8, 1968, p. 1815.

(4) R. A. Mallory, S. Rovinski, F. Kohen et I. Scheer, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 1417.

(5) B. A. Trofimov, A. S. Atavin, S. E. Orlova, E. J. Kositina et V. V. Keiko, *Bull. Acad. Sci. U.R.S.S.* (trad. angl.), 12, 1967, p. 2596.

(6) J. Chuche, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 779.

(7) P. Martinet, G. Mousset, M. Colineau, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1303.

(8) B. A. Trofimov, A. S. Atavin, S. E. Orlova, *J. Org. Chem U.R.S.S.* (trad. angl.), 4, n° 2, 1968, p. 255.

(Laboratoire de Chimie organique V,
Groupe de Recherches
sur la Réactivité des systèmes insaturés,
Faculté des Sciences,
71, *boulevard Côte-Blatin,*
63-*Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la méthylation de méthylcétones*. Note (*) de MM. **René Gelin, Christian Deshayes** et Mme **Suzanne Gelin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'orientation de la méthylation de méthylcétones du type $RCH_2CH_2COCH_3$ et $RCH_2CH(CH_3)COCH_3$ varie avec le solvant et la nature de R.

L'étude de l'orientation de l'alcoylation de cétones dissymétriques aliphatiques a été abordée fréquemment. De nombreux facteurs interviennent dans cette orientation : le solvant, la température, la concentration, la nature de la base (le cation en particulier), la vitesse de formation des énolates, la position de l'équilibre entre ceux-ci, leurs stabilités et leurs réactivités [(1) à (9)]. A l'équilibre, les proportions relatives d'énolates varient avec R [(4), (6)] en utilisant Ph_3CK dans le DME.

	$—CH_2—C(O^-)=CH_2$ (A)	$—CH=C(O^-)—CH_3$ (B)
$nC_4H_9—CH_2—CO—CH_3$	42	58
$(CH_3)_2CH—CH_2—CO—CH_3$	75	25

House (5) a montré que sous contrôle cinétique apparent le rapport entre les deux énolates était différent :

	A.	B.
$nC_4H_9—CH_2—CO—CH_3$	54	46

Une réaction cinétiquement contrôlée montre la formation préférentielle de l'énolate le moins substitué. Avec un contrôle thermodynamique l'autre isomère prédomine [(5), (6)]. En effectuant l'alcoylation de méthylcétones $R—\overset{4}{C}H_2—\overset{3}{C}H_2—\overset{2}{C}O—\overset{1}{C}H_3$ dans l'éther ou le benzène avec le tertioamylate de sodium [(2), (3)] ou l'amidure de sodium (9), il se forme à côté de dérivés polyalcoylés, uniquement un produit de monoalcoylation sur le carbone 3. Le rapport d'orientation varie avec le degré de substitution du carbone 4 (8).

Nous nous sommes proposés d'étudier l'influence d'un substituant attracteur d'électrons sur l'orientation de la méthylation de cétones du type $R—CH_2—CH_2—CO—CH_3$ (I) et $R—CH_2—CH(CH_3)CO—CH_3$ (II) avec $R=CH_3CH_2$ (I*a*), $CH_2=CH$ (I*b*), $CH_3C\equiv C$ (Ic), $HC\equiv C$ (I*d*), en choisissant les conditions types suivantes : température 20°, 1.10^{-2} mole de HNa ajouté à 1.10^{-2} mole de cétone, 3.10^{-2} mole d'ICH_3 dans 10 ml de solvant. Le choix de HNa a été motivé par la présence dans (I*d*) d'un H

acétylénique sur lequel nous avons vérifié qu'il était sans action. La vitesse d'énolisation est suivie par le dégagement d'hydrogène, la réaction est arrêtée lorsque le volume théorique est obtenu. La vitesse d'énolisation varie beaucoup avec le solvant :

Temps de demi-réaction en minutes pour $RCH_2CH_2COCH_3$.

R.	Éther.	DME.	DMSO.	HMPT.
$CH_3—CH_2$ (I *a*)	360	25	6	<2
$CH_2=CH$ (I *b*)	300	15	5	<2
$CH_3—C\equiv C$ (I *c*)	300	15	4	<2
$HC\equiv C$ (I *d*)	150	10	3	<2

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I pour les cétones (I). Nous remarquons qu'il y a toujours deux produits monométhylés et de 10 à 20 % de composés diméthylés. Le rapport entre les deux cétones monométhylées (II) et (III) varie avec le solvant et avec la nature de R. Avec l'hexanone-2 (I*a*), dans l'éther et le DME, la cétone II*a* est majoritaire alors que dans le DMSO et HMPT, c'est l'isomère (III*a*) qui prédomine. Dans ces derniers solvants, ce rapport se rapproche de celui que l'on peut attendre d'un contrôle cinétique; la réaction de méthylation semble plus rapide que l'interconversion des énolates. Dans l'éther et le DME, les énolates se forment plus lentement et se trouvent en contact avec la cétone initiale et les cétones méthylées formées, ce qui permet l'équilibre des énolates [(5), (6), (7)]; nous nous rapprochons des conditions d'un contrôle thermodynamique. La teneur en (II) augmente avec l'électronégativité du substituant R.

Les composés diméthylés peuvent évidemment modifier le rapport (II)/(III); nous avons alors soumis un mélange équimoléculaire de (II) et (III) à la réaction de méthylation [$0{,}5.10^{-2}$ mole de (II), $0{,}5.10^{-2}$ mole de (III), $0{,}5.10^{-2}$ mole de HNa, 3.10^{-2} mole de ICH_3 dans 10 ml de HMPT]. Le pourcentage de cétones initiales récupérées s'établit ainsi :

	(II).	(III).		(II).	(III).
a	32	68	*c*	43	57
b	42	58	*d*	48	52

(II) disparaît plus vite que (III), les rapports (II)/(III) donnés dans le tableau I (HMPT) devraient être légèrement supérieurs. Dans la compétition méthyle-méthylène, on retrouve une réactivité plus grande du méthyle en série saturée. Cette différence s'atténue avec le caractère attracteur d'électrons du substituant R.

Si l'on effectue la méthylation sur les cétones (II), la compétition méthine-méthyle en série saturée montre une sélectivité d'attaque sur

le méthyle dans le DMSO et HMPT. Dans le DME et surtout dans l'éther, nous constatons une méthylation sur le carbone 3. La teneur en cétones

TABLEAU I.

	Éther.		DME.		DMSO.		HMPT.	
(I *a*)	31	(*)	33	(*)	31	(*)	27	(*)
(II *a*)	56	74	57	75	53	35	52	40
(III *a*)		26		25		65		60
(IV *a*)	13	32	10	5	16	0	21	0
(V *a*) + (VI *a*)		68		95		100		100
(I *b*)	27	–	31	–	30	–	27	–
(II *b*)	60	82	58	86	55	61	53	55
(III *b*)		18		14		39		45
(IV *b*)	13	52	11	25	15	0	20	0
(V *b*) + (VI *b*)		48		75		100		100
(I *c*)	25	–	31	–	25	–	28	–
(II *c*)	65	86	57	87	58	63	54	53
(III *c*)		14		13		37		47
(IV *c*)	10	52	12	40	17	0	18	0
(V *c*) + (VI *c*)		48		60		100		100
(I *d*)	21	–	21	–	21	–	24	–
(II *d*)	66	88	65	93	60	77	54	71
(III *d*)		12		7		23		29
(IV *d*)	13	62	14	46	19	5	22	5
(V *d*) + (VI *d*)		38		54		95		95

TABLEAU II.

	Éther.		DME.		DMSO.		HMPT.	
(II *a*)	44	(*)	38	(*)	39	(*)	31	(*)
(IV *a*)	50	57	47	17	50	0	57	0
(V *a*)		43		83		100		100
(I *a*) triméthylée	6	–	15	–	11	–	12	–
(II *b*)	36	–	34	–	39	–	29	–
(IV *b*)	58	63	51	30	51	5	56	6
(V *b*)		37		70		95		94
(I *b*) trim	6	–	15	–	10	–	15	–
(II *c*)	33	–	40	–	38	–	30	–
(IV *c*)	56	61	44	46	50	7	55	5
(V *c*)		39		54		93		95
(I *c*) trim	11	–	16	–	12	–	15	–
(II *d*)	21	–	31	–	31	–	26	–
(IV *d*)	68	67	50	53	54	10	54	8
(V *d*)		33		47		90		92
(I *d*) trim	11	–	19	–	15	–	20	–

(*) Dans ces colonnes sont données les compositions des mélanges de cétones mono et dialcoylées.

$RCH_2CH_2COCH_3$ (I); $RCH_2CH(CH_3)COCH_3$ (II); $RCH_2CH_2COCH_2CH_3$ (III); $RCH_2C(CH_3)_2COCH_3$ (IV); $RCH_2CH(CH_3)COCH_2CH_3$ (V); $RCH_2CH_2COCH(CH_3)_2$ (VI).

gem-diméthylées (IV) augmente avec l'effet inductif attracteur du substituant R. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau II.

(*) Séance du 20 octobre 1969.
(1) A. HALLER, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1922, p. 1075.
(2) J. M. CONIA, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1956, p. 1392.
(3) J. M. CONIA, *Record of chemical Progress*, 24, 1963, p. 43.
(4) H. O. HOUSE et V. KRAMAR, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3362.
(5) H. O. HOUSE et B. M. TROST, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1341.
(6) D. CAINE, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1868.
(7) J. FAUVARQUE et J. F. FAUVARQUE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 160.
(8) J.-E. DUBOIS, M. CHASTRETTE et A. PANAYE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1413.
(9) J. E. DUBOIS et A. PANAYE, *Tetrahedron Letters*, 38, 1969, p. 3275.

(*Département de Chimie organique,*
Laboratoire de Chimie organique,
I. N. S. A.,
20, *avenue Albert-Einstein,*
69-*Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure du bis-(bromo-4, phényl-sulfonyl)-méthane.*
Note (*) de MM. **Jean Berthou, Georges Jeminet, André Laurent,** Mme **Berthe Rérat,** MM. **Claude Rérat** et **Toshiaki Uesu,** présentée par M. Jean Wyart.

Le bis-(bromo-4, phényl-sulfonyl)-méthane cristallise dans le système monoclinique, groupe de symétrie C 2/c. Les paramètres de la maille sont :

$$a = 30{,}052 \pm 0{,}006;\quad b = 5{,}015 \pm 0{,}004;\quad c = 11{,}455 \pm 0{,}006\ \text{Å};$$
$$\beta = 117^\circ{,}8 \pm 0^\circ{,}1.$$

La structure a été résolue par application de la méthode de l'atome lourd dans l'espace à trois dimensions. L'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés n'est pas complètement terminé mais est suffisamment avancé pour que la conformation et les dimensions de la molécule puissent être données. La molécule possède un axe de symétrie binaire qui coïncide avec l'axe binaire de la maille cristalline.

L'étude spectrale dans l'infrarouge moyen de bis-(phényl-sulfonyl)-méthanes substitués ou non sur les noyaux aromatiques [1] a permis de mettre en évidence dans tous les cas un dédoublement de la bande de vibration $\nu(SO_2)$ symétrique (région 1135-1175 cm^{-1}, $CHCl_3$).

Dans le but de préciser l'origine théorique de ce phénomène une étude conformationnelle en solution de ces composés a été effectuée en utilisant les valeurs mesurées pour leurs moments dipolaires [2]. La complexité du problème envisagé exigeait cependant de compléter cette étude par une détermination radiocristallographique sur un représentant de cette classe de gemdisulfones. Le bis-(bromo-4, phényl-sulfonyl)-méthane a été choisi.

Les cristaux ont été obtenus par évaporation lente, à la température ordinaire, de leur solution dans le chloroforme. Ils appartiennent au système monoclinique, groupe de symétrie C 2/c (n° 15), et les paramètres de la maille sont :

$$a = 30{,}052 \pm 0{,}006\ \text{Å};\quad b = 5{,}015 \pm 0{,}004\ \text{Å};\quad c = 11{,}455 \pm 0{,}006\ \text{Å};$$
$$\beta = 117^\circ{,}8 \pm 0^\circ{,}1.$$

La molécule $Br-C_6H_4-SO_2-CH_2-SO_2-C_6H_4-Br$ possède un axe de symétrie binaire qui coïncide avec l'axe binaire de la maille. La maille cristalline contient donc 4 molécules complètes ou 8 demi-molécules.

La mesure des intensités dans l'espace à trois dimensions a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre « Siemens » AED, en utilisant le rayonnement K_{α_1} du cuivre ($\lambda = 1{,}5405$ Å), par la méthode des cinq points (cristal et compteur mobiles). Les dimensions approximatives du cristal étaient $0{,}1 \times 0{,}2 \times 0{,}5\ mm^3$ et l'axe binaire b était orienté parallèlement à l'axe φ.

La sphère réciproque a été explorée jusqu'à un angle de Bragg de 50°, ce qui a permis de mesurer 779 réflexions (strates $h0l$ à $h4l$). La préparation sur bande perforée des données nécessaires pour réaliser cette

exploration (angles θ, χ, φ), ainsi que le traitement des mesures brutes (soustraction du fond continu, correction de Lorentz-polarisation, calcul de l'erreur quadratique moyenne sur chaque mesure), étaient réalisés au moyen d'un ordinateur « Pallas » N 32. On a considéré comme nulles 70 réflexions d'intensité inférieure à $2,7\sigma$.

La structure a été résolue par application de la méthode de l'atome lourd, d'abord dans le plan ($h0l$), puis dans la totalité de l'espace réciproque. L'affinement des positions atomiques par la méthode des moindres carrés (approximation diagonale) a été effectué sur ordinateur « Pallas » N 32 en appliquant à tous les atomes un même facteur d'agitation thermique isotrope, B. On est parvenu ainsi à un facteur résiduel R = 0,156, les paramètres atomiques étant :

$$B = 5,75 \text{ Å}^2,$$

	$x.10^4$.	$y.10^4$.	$z.10^4$.
Br	2 192	1 825	3 015
S	0 470	3 650	2 385
C_7	0 000	5 673	2 500
O_1	0 252	2 583	1 042
O_2	0 667	1 822	3 507
C_1	0 947	5 898	2 615
C_2	1 353	6 246	3 872
C_3	1 733	8 117	4 026
C_4	1 689	9 383	2 891
C_5	1 286	9 064	1 600
C_6	0 903	7 251	1 490

Les longueurs des liaisons interatomiques (en angströms) et les angles valentiels (en degrés) sont donnés dans le tableau ci-dessous (se référant à la figure).

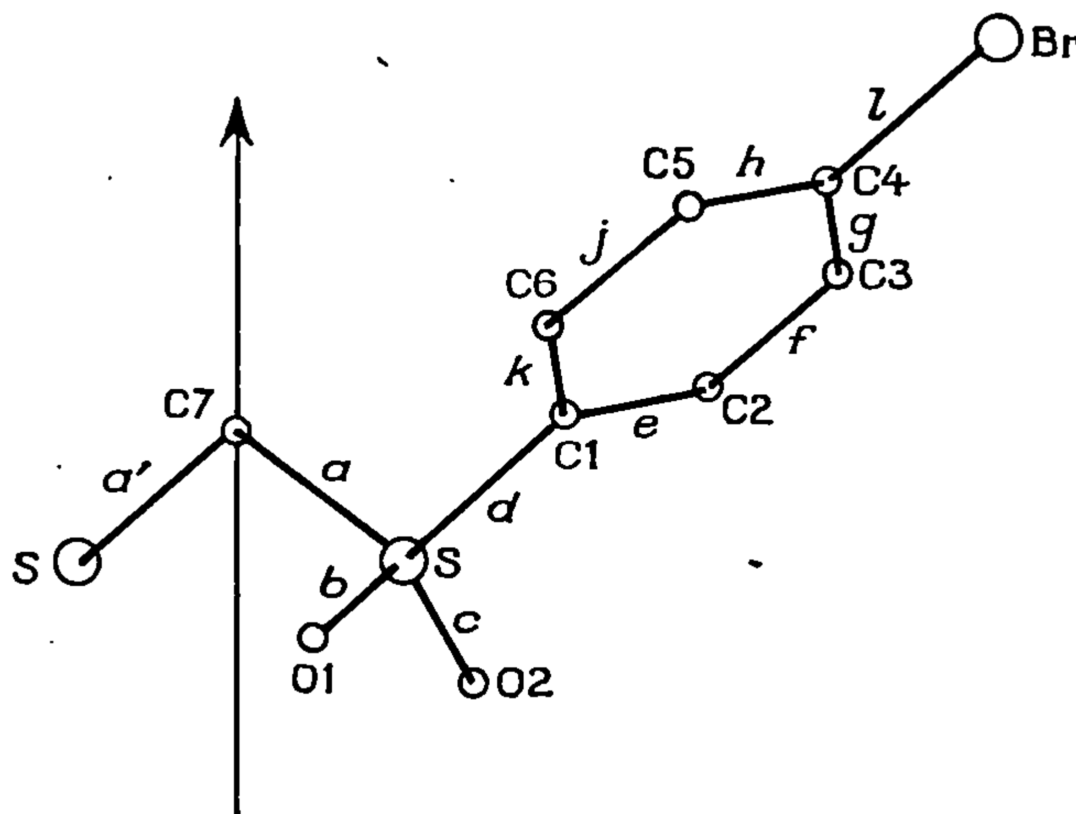
Distances interatomiques :

$a = a' = 1,793$
$b = 1,463$
$c = 1,460$
$d = 1,745$
$e = 1,397$
$f = 1,423$
$g = 1,397$
$h = 1,417$
$j = 1,424$
$k = 1,407$
$l = 1,899$

Angles valentiels :

$(a, a') = 111{,}^\circ 1$
$(a, b) = 107,6$
$(a, c) = 107,5$
$(a, d) = 104,1$
$(b, c) = 119,6$
$(b, d) = 109,1$
$(c, d) = 107,8$
$(d, e) = 119,8$
$(d, k) = 117,0$
$(e, f) = 118{,}^\circ 3$
$(f, g) = 117,6$
$(g, h) = 125,6$
$(h, j) = 115,2$
$(j, k) = 120,0$
$(k, e) = 123,2$
$(h, l) = 114,5$
$(g, l) = 119,9$

Le cycle hexagonal $C_1 C_2 C_3 C_4 C_5 C_6$ est plan dans la limite des erreurs commises sur les positions atomiques et les atomes S et Br sont contenus dans ce plan. Les atomes $C_7 SC_1 C_4 Br$ se trouvent approximativement dans un même plan. Ce plan est à peu près perpendiculaire au plan du cycle; d'autre part, il ne contient pas l'axe binaire qui passe par C_7, mais forme avec lui un angle de 7° environ.



Les molécules sont disposées dans la maille de telle sorte que les atomes C_7 sont situés sur les axes binaires. Les plans qui contiennent les atomes Br, C_4, C_1, S, C_7 sont approximativement parallèles à (001) et les droites $SC_1 C_4 Br$ sont inclinées d'environ 40° sur le plan (010).

Les forces de liaison entre ces molécules semblent être dues uniquement aux interactions de Van der Waals.

L'étude de cette structure devra être ultérieurement précisée en faisant intervenir, dans les calculs d'affinement, des facteurs d'agitation thermique individuels.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) G. JEMINET, *Thèse*, Clermont-Ferrand, 1969.

(2) G. JEMINET, C. PIGENET et H. LUMBROSO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3631.

(Laboratoire de Cristallographie, C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine
et Laboratoire de Chimie organique III,
Faculté des Sciences,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Acyl-3 thio-1 pyrannethiones-2 diversement substituées.* Note (*) de Mlle **Françoise Clesse** et M. **Hervé Quiniou**, transmise par M. Henri Normant.

Suite à une Note précédente (1) décrivant la synthèse d'aroyl-3 aryl-6 α-dithiopyrones, nous nous proposons de délimiter le domaine d'application de la réaction des acyldithioacétates de méthyle avec les sels de dithiole-1.2 ylium.

a. Les aroyldithioacétates de méthyle [(2), (3), (4)] réagissent avec les sulfates acides d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium (I) [(5), (6)], en solution pyridinique, conduisant aux aroyl-3 aryl-6 thio-1 pyrannethiones-2 (II) : tableau I.

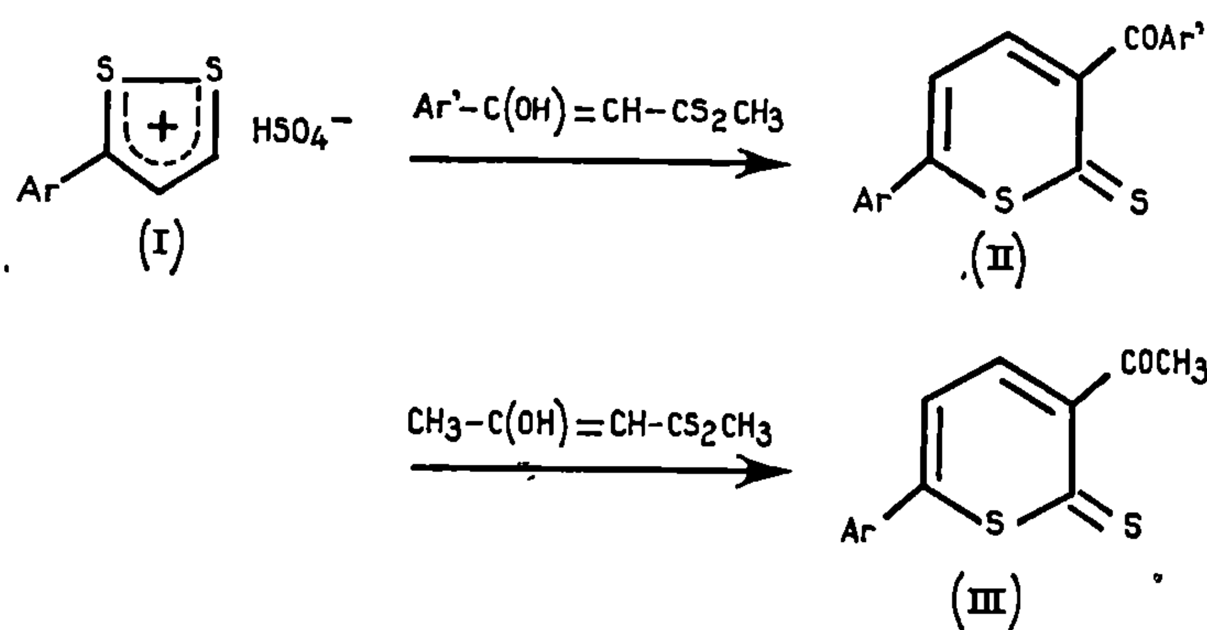
Tableau I (Composés II).

Ar = *p*-anisyle, Ar' = *p*-totyle, F 186-189°, Rdt 4 %	
Ar = *p*-anisyle, Ar' = thiényle-2', F 189-190°, Rdt 3,5 %	
Ar = thiényle-2', Ar' = *p*-anisyle, F 155°, Rdt 28 %	

L'oxo-3 butanedithioate de méthyle fournit les acétyl-3 aryl-6 thio-1 pyrannethiones-2 (III) : tableau II.

Tableau II (Composés III).

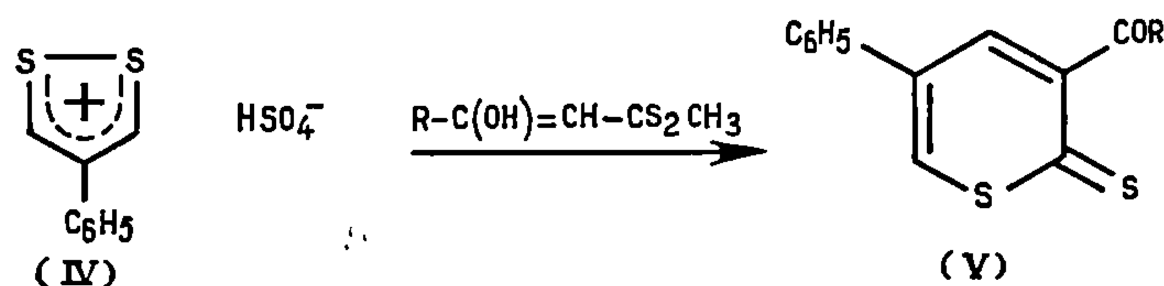
Ar = phényle, F 143-145°, Rdt 46 %	
Ar = *p*-chlorophényle, F 220-222°, Rdt 43 %	
Ar = *p*-tolyle, F 173-174°, Rdt 38 %	
Ar = *p*-anisyle, F 163-165°, Rdt 57 %	
Ar = thiényle-2', F 141-143°, Rdt 16 %	



b. Les mêmes dithioesters β-cétoniques (groupement acylé aliphatique ou aromatique) opposés au sulfate acide de phényl-4 dithiole-1.2 ylium (IV) (5) produisent des acyl-3 phényl-5 thio-1 pyrannethiones-2 (V) : tableau III.

TABLEAU III (Composés V).

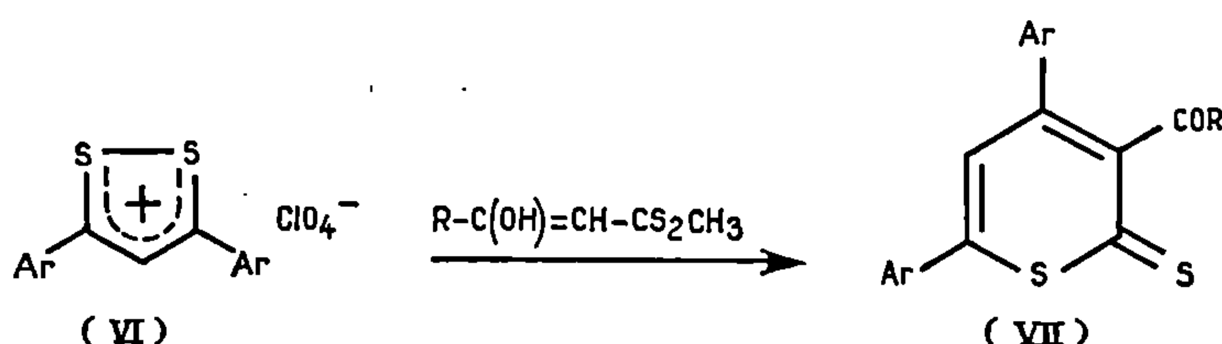
R = méthyle, F 128-130°, Rdt 49 %
R = phényle, F 150-151°, Rdt 56 %
R = *p*-chlorophényle, F 158-159°, Rdt 54 %
R = *p*-tolyle, F 152-153°, Rdt 56 %
R = *p*-anisyle, F 146-149°, Rdt 69 %
R = thiényle-2′, F 162-163°, Rdt 67 %



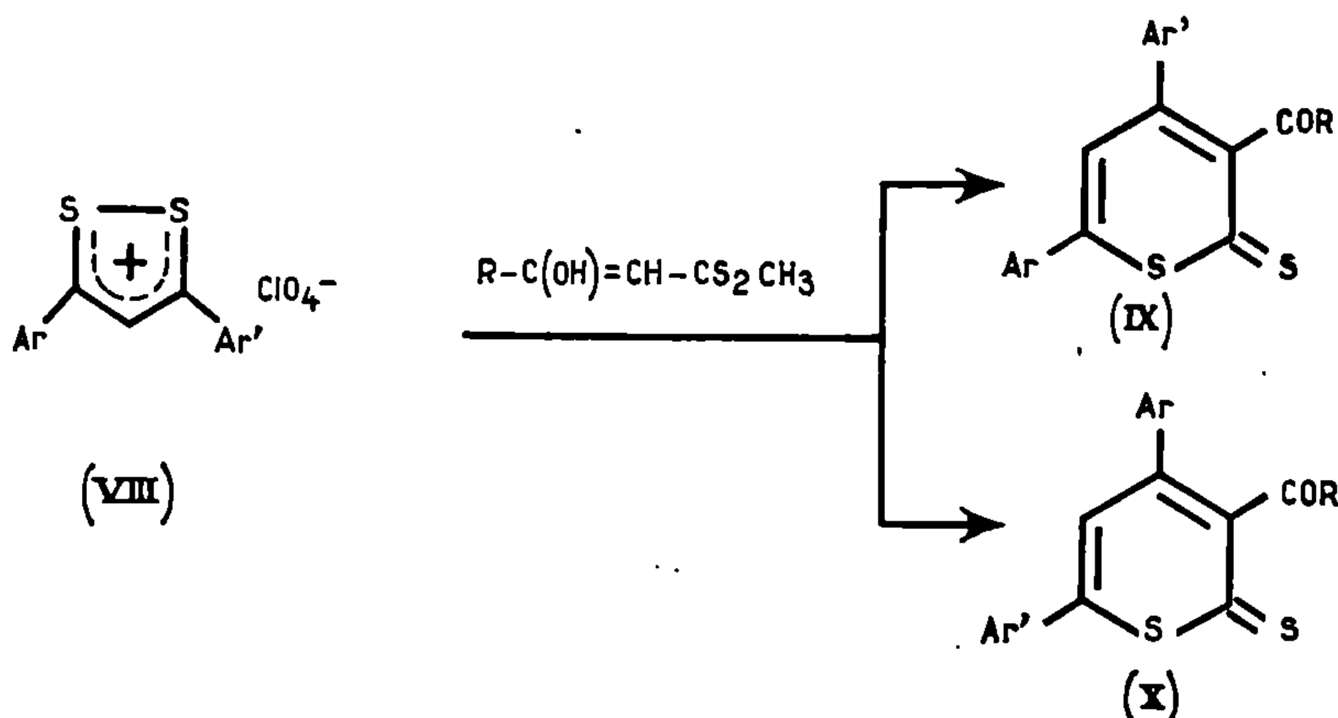
c. Les dithioesters β-cétoniques précédents se condensant sur les perchlorates de dithiole-1.2 ylium symétriquement substitués dans les positions 3 et 5 par des radicaux arylés (VI) ([7]) permettent d'isoler des acyl-3 diaryl-4.6 thio-1 pyrannethiones-2 (VII) : tableau IV.

TABLEAU IV (Composés VII).

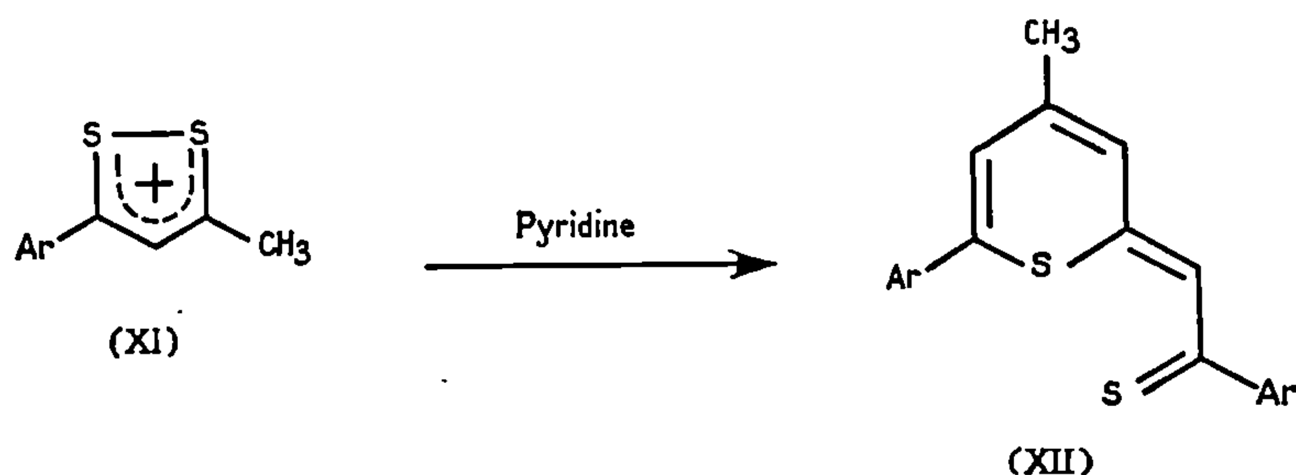
R = méthyle, Ar = phényle, F 142-144°, Rdt 42 %
R = méthyle, Ar = *p*-anisyle, F 130-133°, Rdt 36 %
R = méthyle, Ar = thiényle-2′, F 139-140°, Rdt 50 %
R = Ar = phényle, F 206-208°, Rdt 36 %
R = phényle, Ar = *p*-anisyle, F 119-121°, Rdt 27 %
R = Ar = *p*-anisyle, F 158-160°, Rdt 39 %



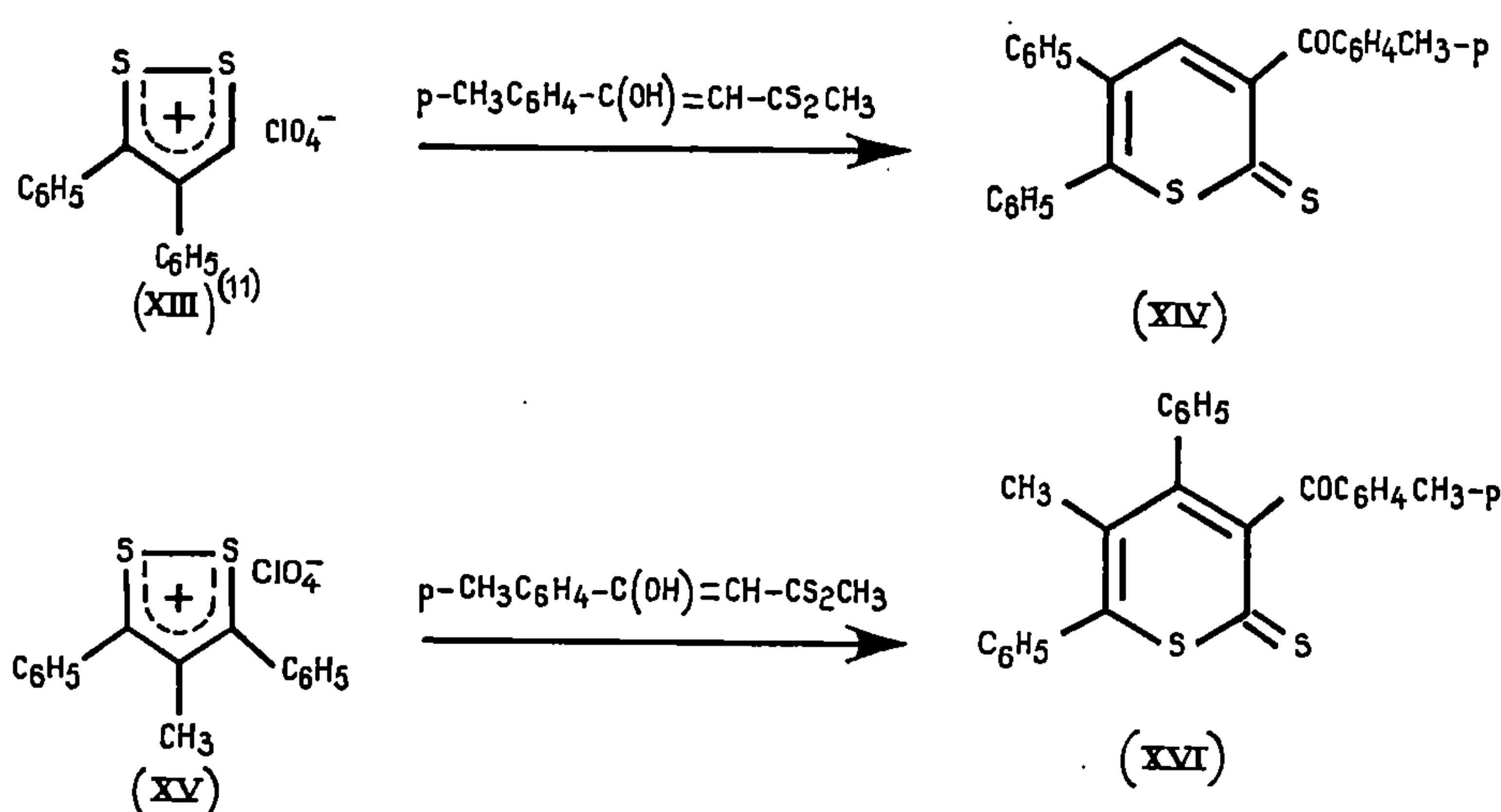
Lorsque le cation dithiolylium (VIII) est dissymétriquement substitué dans les positions 3 et 5 (Ar ≠ Ar′) nous obtenons des mélanges de (IX) et de (X) qu'il ne nous a pas été possible de séparer.



d. La réaction est inopérante avec les sels d'aryl-3 méthyl-5 dithiole-1.2 ylium (XI). Le solvant basique provoque la condensation du sel de dithiolylium sur lui-même conduisant à des α-(aryl-6 méthyl-4 thiopyrannylidène-2) thioacétophénones (XII) déjà signalées [(8), (9), (10)].



e. Les exemples suivants tendent à montrer que la réaction décrite est assez générale et qu'aux exceptions près mentionnées ci-dessus, elle constitue une voie d'accès intéressante aux acyl-3 α-dithiopyrones.



Diphényl-5.6 p-toluoyl-3 thio-1 pyrannethione-2 (XIV) :
Cristaux rouges, F 168-169°;
Rdt 80 %.

Perchlorate de diphényl-3.5 méthyl-4 dithiole-1.2 ylium (XV) : La diphényl-1.3 méthyl-2 propanedione-1.3 est traitée par le pentasulfure de phosphore dans le sulfure de carbone sous reflux.

A la fin de la réaction, on chasse le sulfure de carbone puis on soumet le résidu à l'action de l'acide perchlorique dans l'acide acétique. F 281-284°; Rdt 90 %.

Analyse : $C_{16}H_{13}ClO_4S_2$, calculé %, C 52,10; H 3,55; S 17,35; trouvé %, C 51,84; H 3,44; S 17,41.

Diphényl-4.6 méthyl-5 p-tolyoyl-3 thio-1 pyrannethione-2 (XVI) : Cristaux rouge vif, F 218-221°; Rdt 2,4 %.

De bonnes analyses ont été obtenues pour tous les composés décrits.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) F. Clesse et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 637.
(2) A. Thuillier et J. Vialle, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1398; 1962, p. 2182, 2187 et 2194.
(3) M. Saquet et A. Thuillier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2841.
(4) G. Duguay, J. P. Biton et H. Quiniou, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1715.
(5) E. Klingsberg, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2934.
(6) J. Bignebat, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 1699.
(7) G. Duguay, Communication personnelle.
(8) D. Leaver et D. M. Mc Kinnon, *Chem. and Ind.*, 14, 1964, p. 461.
(9) A. R. Katritzky et A. J. Boulton, *Heterocyclic Chemistry*, vol. 7, Academic Press (New-York and London), 1966, p. 82.
(10) G. Duguay, H. Quiniou et N. Lozac'h, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 4485.
(11) E. Futterer, *Dissertation*, Freiburg im Breisgau, 1964.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*)

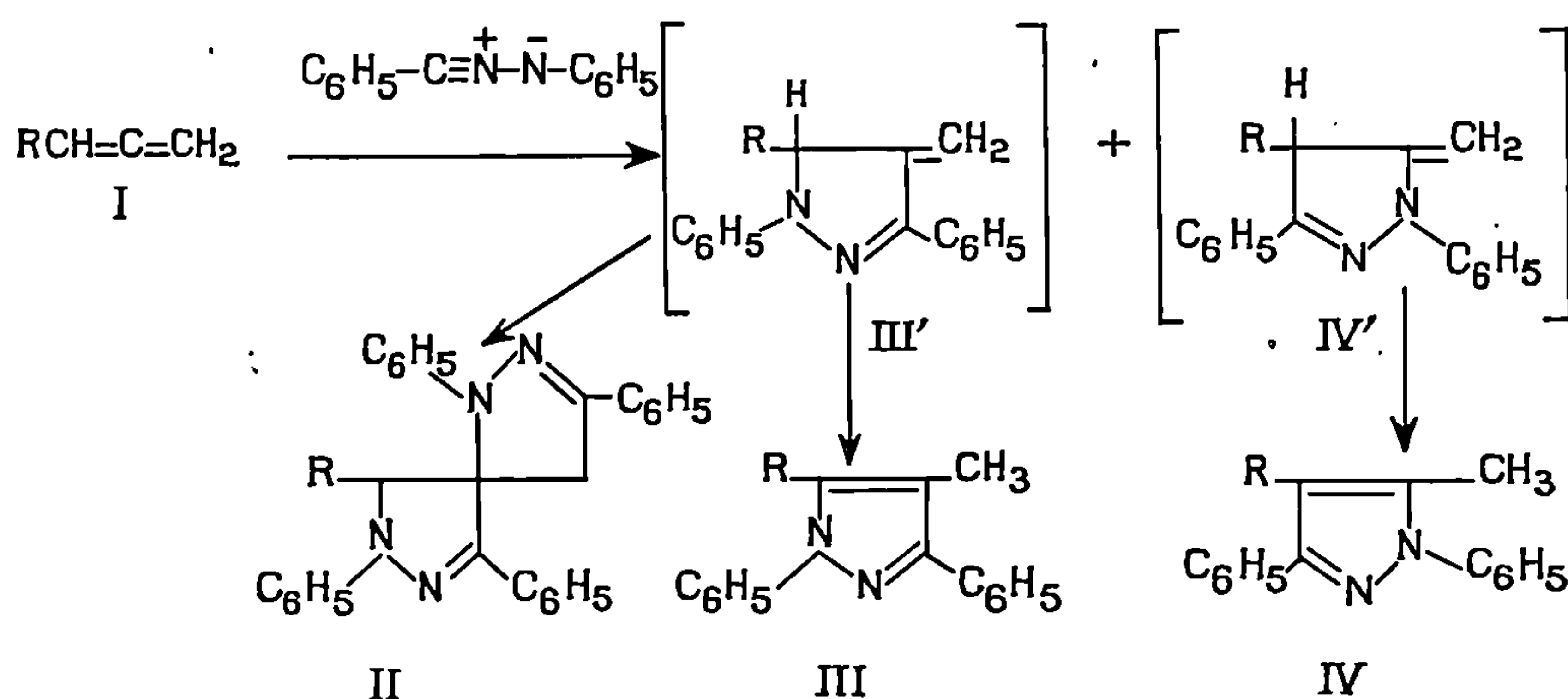
CHIMIE ORGANIQUE. — *Cycloaddition de la diphénylnitrilimine à des composés alléniques fonctionnels monosubstitués.* Note (*) de Mmes ANNIE ASPECT, PIERRETTE BATTIONI, LILIANE VO-QUANG et M. YEN VO-QUANG, présentée par M. Henri Normant.

La diphénylnitrilimine a été opposée à un certain nombre de composés alléniques monosubstitués par un groupement fonctionnel. Avec les groupes attracteurs RCO—, ROCO—), l'addition se fait sur la double liaison substituée. Avec les groupes donneurs (C_6H_5O—), la cycloaddition s'effectue sur la double liaison terminale. Dans tous les cas, le produit majoritaire correspond à la fixation du carbone de la diphénylnitrilimine sur le carbone central de l'allénique. Les preuves de structures sont indiquées.

Les additions dipolaires 1.3 de nitrilimine sur les composés alléniques n'ont pas encore été étudiées. Le présent travail concerne la réaction de la diphénylnitrilimine avec des composés alléniques monosubstitués par des groupes esters, cétones, alcoxyle.

La diphénylnitrilimine est préparée *in situ* selon Huisgen et coll. [2] par action de la triéthylamine (7 mM) à 20° sur l'α-chlorobenzalphénylhydrazine (3 mM) en présence d'allénique en excès (7 mM) en solution benzénique durant 24 h.

Avec les esters et les cétones alléniques (I) (R = R'CO— et R'OCO—), on observe la formation des deux composés de monoaddition (III) et (IV) correspondant aux deux sens de cycloaddition sur la double liaison substituée, ainsi que celle du produit de diaddition (II). Les méthylènepyrazolines (III') et (IV') intermédiaires n'ont pu être mises en évidence dans les conditions réactionnelles utilisées. La spirobipyrazoline (II) et le pyrazole (III) constituent les produits dominants de la réaction.



Alléniques (I)	Bipyrazolines (II)		Pyrazoles (III)		Pyrazoles (IV)
R.	Rdt %.	F°C.	Rdt %.	F°C.	Rdt %.
CH_3CO	31 (*)	210	51 (*)	72	18 (*)
C_3H_7CO	40	189	–	–	–
CH_3OCO	22 (*)	218	61,5 (*)	128	16,5 (*)
C_2H_5OCO	15	202	–	–	–

(*) Proportions relatives déterminées par spectrographie sur le produit brut.

La structure des pyrazoles (III) et (IV) a été établie par l'examen de leurs spectres ultraviolets. Les pyrazoles (III) sont caractérisés en outre par la présence d'un méthyle en 4 et les pyrazoles (IV) par celle d'un méthyle en 5 pour lesquels les effets de solvatation spécifique sont en bon accord avec les résultats de la littérature [3].

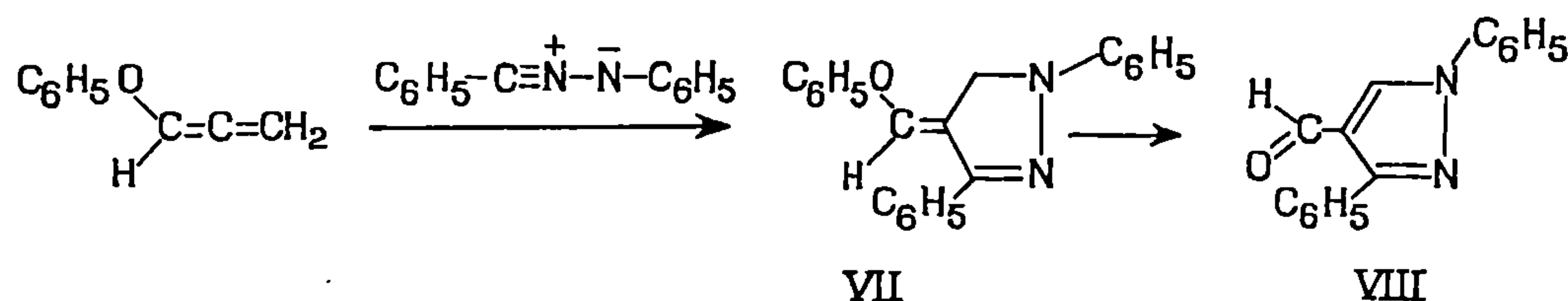
	Pyrazoles. (III)				Pyrazoles. (IV)	
	U. V.		R. M. N. δ_{CH_3-4} (10^{-6}).		R. M. N. δ_{CH_3-5} (10^{-6}).	
R.	λ_{max} (mμ).	(ε).	$CDCl_3$.	C_6H_6.	$CDCl_3$.	C_6H_6.
CH_3CO	243 288	(20 030) (6 590)	2,40	2,31	2,55	2,35
CH_3OCO	230 278	(22 060) (9 700)	2,47	2,42	2,55	2,33

Le méthoxycarbonylpyrazole (III) a été identifié par saponification et décarboxylation. Le pyrazole résultant [4] révèle en R. M. N. un proton auquel a été attribué la position 5 en raison de la sensibilité de son déplacement chimique aux effets de solvant [δH(10^{-6}) $CDCl_3$: 7,16-7,90; HMPT : 8,85] [3].

Les spirobipyrazolines (II) présentent les deux bandes d'absorption ultraviolette caractéristiques des N-phénylpyrazolines-2 substituées en 3 par un deuxième phényle [5]. De plus, il apparaît dans le spectre R. M. N. le signal correspondant à un proton en 5 et deux protons en 4.

	U. V.		R. M. N.		
R.	λ_{max} (mμ).	(ε).	δ_{CH} (10^{-6}).	δ_{CH_2} (10^{-6}).	Solvant.
CH_3CO	242 339	(34 470) (29 700)	5,61	3,81	C_5D_5N
C_3H_7CO	242 342	(20 770) (18 450)	5,18	3,56	$CDCl_3$
CH_3OCO	242 343	(32 500) (30 000)	5,11	3,65	$CDCl_3$

Avec les alcoxyallènes, la réaction semble plus complexe. A partir du phénoxyallène, on a pu isoler la phénoxyméthylène pyrazoline (VII) (Rdt 25 %; F 132°C). Celle-ci peut être ensuite transformée facilement en pyrazole (VIII) (F 141°C).



Les spectres ultraviolets et R. M. N. de la pyrazoline (VII) et du pyrazole (VIII) sont en accord avec les structures proposées.

Composé.	Ultraviolet.		R. M. N.		
	λ_{max} (mμ).	(ε).		$CDCl_3$.	HMPT.
(VII)......	263	(16 420)	δ_{CH_2} (10^{-6})	4,81 (*d*) $J_{Hz} = 4$	–
	230	(13 540)	$\delta_{H-C(=O)}$ (10^{-6})	10,05	–
(VIII).....	248	(26 400)	δ_{H_5} (10^{-6})	8,51	10,16

La cycloaddition de la diphénylnitrilimine aux alléniques fonctionnels monosubstitués étudiés s'effectue principalement sur la double liaison αβ d'un groupe attracteur et sur la liaison βγ d'un groupe donneur. Ce résultat est conforme à celui observé avec les diazoalcanes [(6), (7), (8)].

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) P. Cadiot, P. Delcambre, Y. Vo-Quang, A. Aspect, P. Battioni et L. Vo-Quang, Communication au 2e *Congrès international de Chimie hétérocyclique*, Montpellier, 7-11 juillet 1969.

(2) R. Huisgen, M. Seidel, G. Wallbillig et H. Knupfer, *Tetrahedron*, 17, 1962, p. 3.

(3) J. Elguero, R. Jacquier et H. C. Tien Duc, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 12, 1966, p. 3727; *Thèse* de Mme H. C. Tien Duc, Montpellier, 1966.

(4) R. Huisgen, H. Gotthardt et R. Grashey, U.S. n° 3.254.093, 31 mai 1966.

(5) C. H. Jarboe, dans *Heterocyclic Compounds*, 22, Interscience Publishers, p. 224.

(6) P. Battioni et Y. Vo-Quang, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1310.

(7) P. Battioni, A. Aspect, L. Vo-Quang et Y. Vo-Quang, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1263.

(8) S. D. Andrews et A. C. Day, *Chem. Comm.*, 1967, p. 902.

(*Laboratoire de Recherches de Chimie organique,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,* 75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle préparation des phospholènes et phospholes*. Note (*) de M. **François Mathey**, transmise par M. Henri Normant.

L'action du butyl-lithium dans le tétrahydrofuranne sur les composés d'addition diène-phényl dibromophosphine fournit les phényl-1 phospholènes-3 correspondants. D'autre part, l'action du diaza-15 bicyclo-(5.4.0) undécène-5 dans le benzène sur ces mêmes composés fournit les phényl-1 phospholes.

Dans une Note précédente [1] nous avons montré que les composés d'addition diène trihalogénure de phosphore étaient susceptibles de perdre des molécules d'hydracide par chauffage. Par une réaction voisine certains phospholes ont été préparés à partir des dihalogénophosphines [2]. Il était donc logique de tenter l'enlèvement des molécules d'hydracide dans des conditions plus douces pour essayer de mettre au point une méthode simple et générale de préparation des phospholes. On a utilisé pour ce faire deux types de réactifs : 1° le butyl-lithium fortement basique; 2° le diaza-15 bicyclo-(5.4.0) undécène-5 (DBU) [3] neutre.

A. Préparation des phospholènes. — Il faut deux molécules de butyl-lithium pour une molécule de composé d'addition si l'on veut obtenir la dissolution complète de ce dernier. Au cours du stade initial de la réaction dans le tétrahydrofuranne à — 70°C apparaît une coloration rouge intense. On pense que le mécanisme de l'attaque comprend comme première étape une métalation de l'hydrogène mobile en α du phosphore. Le rendement de la préparation du diméthyl-3.4 phényl-1 phospholène-3 atteint 30 % en produit distillé pur par cette méthode. Le rendement réel semble en fait assez sensiblement supérieur. Ce procédé se compare favorablement aux réductions à l'aide de $LiAlH_4$ ou de magnésium qui ont été utilisées dans des exemples analogues. *Voir* notamment [4].

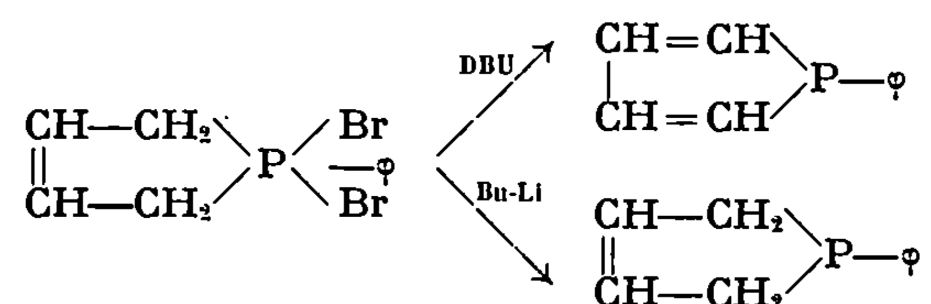
B. Préparation des phospholes. — Le DBU en solution dans le benzène commence à réagir dès la température ambiante sur les composés d'addition isoprène et diméthyl-3.4 butadiène-phényl dibromophosphine. Les rendements en fin d'opération avoisinent 20 % en phosphole. Il y a toujours formation d'un peu de phospholène-3, que l'on a identifié dans les produits bruts par chromatographie et à l'aide des spectres R.M.N. du proton.

A partir du même type de composé d'addition, Quin, d'une part, et Märkl, d'autre part, ont préparé respectivement le méthyl-1 phosphole [[5], [6]] et le phényl-1 phosphole [7] mais leur méthode est plus complexe et les rendements plus faibles globalement.

Nous avons qualitativement constaté la faible réactivité du doublet du phosphore dans les phospholes préparés. L'acide chlorhydrique ne réagit pas, ICH_3 réagit très lentement. L'oxygène gazeux fournit non pas l'oxyde mais un polymère infusible (polymérisation radicalaire).

Par contre, les oxydants (CrO_3, H_2O_2) et le soufre réagissent facilement en fournissant les dérivés correspondants avec un bon rendement. La plupart de ceux-ci se dimérisent par réaction de Diels et Alder. Le sulfure de phényl-1 diméthyl-3.4 phosphole fait exception; il est monomère alors que l'oxyde de ce même phosphole est dimère. On peut ajouter que les phospholes réagissent sur PCl_5 pour fournir un produit rouge insoluble dans CCl_4 et soluble dans $CHCl_3$ qui est sans doute le résultat de l'addition de deux atomes de chlore sur le phosphore.

Le schéma ci-dessous résume les types de réactions étudiés :



Des détails expérimentaux complémentaires et une étude spectrale détaillée feront l'objet d'une prochaine publication ([8]).

Partie expérimentale. — *Diméthyl*-3.4 *phényl*-1 *phospholène*-3. — Au composé d'addition préparé à partir de 43 g de φPBr_2 et 13 g de diméthyl-3.4 butadiène on ajoute 200 cm^3 de THF anhydre. On coule à —70°C, 140 cm^3 de butyl-lithium à 20 % dans l'hexane. On laisse revenir à la température ordinaire et on agite jusqu'à disparition complète du solide. On hydrolyse, on évapore le THF puis on extrait la couche aqueuse au toluène. On distille la couche toluénique : $É_{0,3}$ 89-91°C non corrigé; $É_{0,03}$ 70-71°C; Rdt 9 g ($\sim$30 %); n_D^{20} 1,5742; masse moléculaire mesurée (tonométrie comparative), 194 (théorie, 190,23); pureté contrôlée par chromatographie en phase gazeuse $>$ 99 %. Le produit est trop oxydable pour que l'on puisse obtenir une analyse parfaitement correcte (%) : C 74,38; H 7,89; P 16,20; théorie %, C 75,77; H 7,95; P 16,28.

En spectre R.M.N. le déplacement chimique du phosphore est de 147.10^{-6} par rapport à P_4O_6 externe. Pour parachever l'identification du phospholène on a préparé son *sulfure* par réaction avec la quantité théorique de soufre dans le benzène à l'ébullition. Le produit brut est recristallisé deux fois dans l'hexane, F 77-78°C; masse moléculaire trouvée, 221 (théorie, 222,29); analyse : trouvé %, C 65,32; H 7,03; P 13,84; S 14,51; théorie %, C 64,84; H 6,80; P 13,93; S 14,43.

Diméthyl-3.4 *phényl*-1 *phosphole.* — Le composé d'addition préparé à partir de 23 g de φPBr_2 et 7 g de diméthyl-3.4 butadiène est broyé dans 200 cm^3 de benzène sec sous argon. On ajoute sous agitation énergique (« vibromixer ») 26 g de DBU dans 50 cm^3 de benzène et on élève progressivement la température jusqu'à l'ébullition du benzène. On laisse réagir 15 h. On filtre l'insoluble (bromhydrate de DBU, F 141°C + composé d'addition en excès). On effectue une première distillation grossière.

Le distillat est mis en solution dans 50 cm[3] d'hexane et extrait à température ordinaire par 100 cm[3] de HCl 2 à 4 N pendant plusieurs heures pour éliminer le DBU en excès et le phospholène. On redistille : $É_{0,05}$ 59-60°C; Rdt 3 g, soit 18,6 %. En R.M.N. le déplacement chimique du phosphore est de 115.10^{-6} par rapport à P_4O_6 externe.

Méthyl-3 phényl-1 phosphole. — On opère de la même façon, Rdt 2,5 g (16,7 %); $É_{0,05}$ 56-57°C. Déplacement chimique du phosphore : 103.10^{-6} (P_4O_6 externe).

Oxyde de phényl-1 diméthyl-3.4 phosphole. — Par réaction à température ordinaire sous argon de 2 g de phosphole avec 0,71 g de CrO_3 dans 100 cm[3] d'acide acétique puis évaporation, on obtient un produit brut que l'on lave à l'éther pour provoquer la cristallisation. Le produit cristallisé est lavé à l'ammoniaque puis à l'eau pour éliminer autant que possible les sels de chrome. On le dissout ensuite dans THF et on élimine l'insoluble. L'évaporation du THF fournit un produit vert pâle que l'on sublime à 200-220°C sous 0,05 mm; F 277°C; masse moléculaire trouvée, 405-410 (théorie pour le dimère, 408,42).

Analyse : trouvé %, C 70,66; H 6,74; P 15,15; théorie %, C 70,58; H 6,42; P 15,17.

Sulfure de phényl-1 diméthyl-3.4 phosphole. — On fait réagir la quantité de soufre théorique sur le phosphole en solution dans le benzène à l'ébullition. Le produit brut obtenu par évaporation du benzène est lavé à l'hexane. On le recristallise dans le mélange alcool-eau, F 113-114°C; masse moléculaire, 237 (théorie pour le monomère, 220,27). Le produit est donc essentiellement monomère, ce que la R.M.N. confirme; analyse : trouvé %, C 65,50; H 6,03; P 14,38; S 14,76; théorie %, C 65,43; H 5,94; P 14,06; S 14,56.

Sulfure de phényl-1 méthyl-3 phosphole. — On opère comme ci-dessus, F 205-206°C; masse moléculaire, 409-415 (théorie pour le dimère, 412,5); analyse : trouvé, % C 63,78; H 5,22; théorie %, C 64,06; H 5,38.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) F. MATHEY et G. MAVEL, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1902.
(2) I. G. M. CAMPBELL, R. C. COOKSON, M. B. HOCKING et A. N. HUGHES, *J. Chem. Soc.* (London), mars 1965, p. 2184.
(3) H. OEDIGER et F. MÖLLER, *Angew. Chem.*, 79, 1967, p. 53.
(4) L. D. QUIN et D. A. MATHEWES, *J. Organic Chem.*, 29, n° 4, 1964, p. 836-839.
(5) L. D. QUIN et J. G. BRYSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 1967, p. 5984.
(6) L. D. QUIN, J. G. BRYSON et C. G. MORELAND, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 3308-3316.
(7) G. MÄRKL et R. POTTHAST, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 1755-1758.
(8) R. MAŃKOWSKI-FAVELIER, F. MATHEY et G. MAVEL (à paraître).

*(Institut National
de Recherche chimique appliquée,
91-Vert-le-Petit,
Essonne.)*

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Photodésamination de la tyrosine par l'ultraviolet moyen* (254 nm). Note (*) de M. **Bernard Monties**, présentée par M. Georges Champetier.

On a observé la photodésamination non oxydante de la tyrosine en acide *p*-coumarique; le même mécanisme explique la photolyse de l'histidine en acide urocanique.

Les produits de photolyse de la tyrosine ont été étudiés le plus souvent pour expliquer le processus primaire de photodécomposition d'enzymes ([1]) ou d'autres protéines ([2]).

Nous avons été conduit à étudier la photolyse de la tyrosine par les rayons ultraviolets pour répondre à la question suivante : existe-t-il parmi ces photoproduits un précurseur biosynthétique des polyphénols végétaux ? Une réponse positive à cette question étant nécessaire pour envisager une explication, au niveau du substrat, de l'activation parfois considérable [([3]), ([4])] et sensiblement spécifique ([5]) de la biosynthèse des polyphénols par les végétaux éclairés dans l'ultraviolet.

Cette étude nous a conduit à observer un nouveau type de photodésamination de la tyrosine en acide *p*-coumarique dont nous rendons compte brièvement.

La tyrosine a été dissoute (1 mg/ml) dans de l'eau désionisée ajustée à pH 10 par NaOH N puis, immédiatement, la solution a été amenée à pH 7, ou 4, ou 1,5 au moyen de HCl N pour irradiation.

L'irradiation de 500 ml de solution a été faite avec agitation dans un bac de faïence, sous environ 1 cm d'épaisseur et au moyen de deux tubes « GE » à décharge ($\lambda_{\text{principale}} = 2\,537$ Å) de 30 cm placés à 10 cm de la surface. Après irradiation la solution a été ajustée successivement à pH 10, 6,5, puis 1,5 et chaque fois extraite au moyen d'éther éthylique; ces extraits évaporés à sec ont été repris dans du méthanol à 2 % HCl (v/v).

On a observé, dans tous les cas, une augmentation de la densité optique des solutions entre 250 et 500 nm et surtout la rapide apparition sur les spectres d'un épaulement entre 290 et 330 nm en accord avec d'autres observations [([6]), ([7]), ([8])]. La vitesse de formation de cet épaulement diminue rapidement comme le pH, elle est très lente quand la solution est désoxygénée par barbotage continu d'azote et pratiquement nulle avec la lumière blanche et l'ultraviolet proche. La hauteur relative de cet épaulement diminue lors des extractions successives par l'éther et particulièrement lors de l'extration à pH 1,5 (*fig.* 1 A).

On a résolu nettement par chromatographie ces extraits au moyen des systèmes décrits dans le tableau ci-après.

Dans chacun de ces extraits on a recherché l'acide *p*-coumarique par chromatographie; on l'a identifié d'après son R_f et d'après les couleurs de fluorescence sous ultraviolet (360 nm) en présence ou en absence d'ammoniaque ainsi que d'après les colorations des diazoïques formés avec l'aniline et l'acide sulfanilique, cela avant ou après révélation à la ninhydrine.

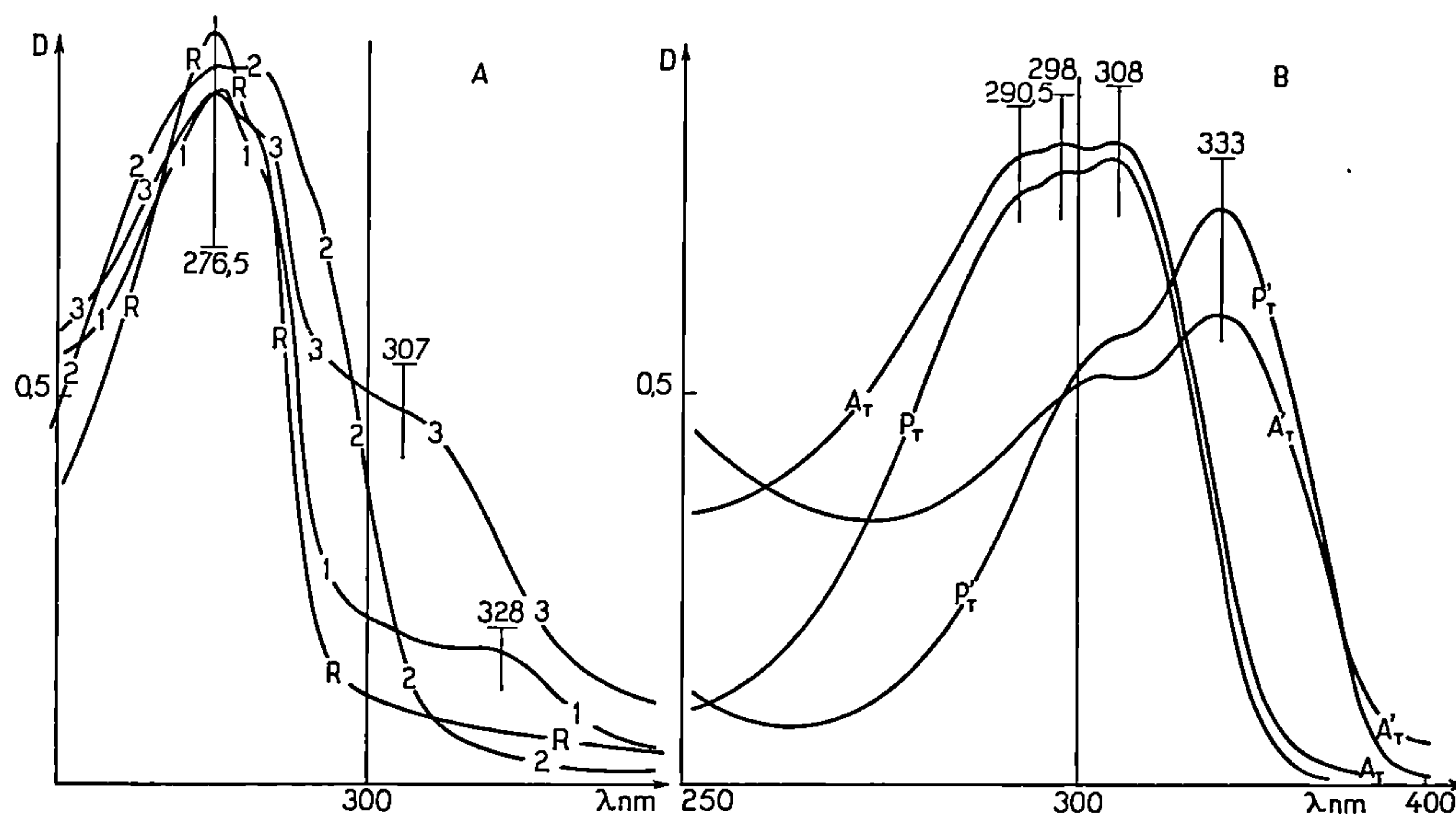


Fig. 1. — Spectre des produits de photolyse de la tyrosine.

A. *Extraits par l'éther éthylique repris dans du méthanol* : 1, 2, 3 correspondent aux extractions successives à pH 10, 6,5, 1,5; R correspond à la fraction soluble dans le méthanol du résidu non extractible par l'éther. Tous sont dilués de façon à donner environ la même densité optique au voisinage de 270 nm; durée d'irradiation, 15 h sous air.

B. *Spectre du composé* (A_T) *et de l'acide* trans *p-coumarique* (P_T) : isolé après chromatographique préparative (solvant : méthanol à 0,2 % HCl); A'_T et P'_T : spectre après addition de quelques gouttes de NaOH N.

Nous avons observé la présence d'un composé A qu'il n'a pas été possible de distinguer par tous ces moyens de l'acide *p*-coumarique (*p*-C). A est seulement extrait à pH 1,5 et n'a été identifié de façon indiscutable qu'après irradiation à pH 7 et 1,5. Il a été isolé après chromatographie préparative sur cellulose. Avec les solvants non aqueux il ne forme qu'une seule tache (A_N) : il est alors partiellement séparé des autres produits de photolyse et son spectre diffère de celui de *p*-C. Avec les solvants aqueux (*, tableau), il est résolu en deux taches A_C et A_T dont les R_f correspondent à celles des isomères *cis* et *trans* de *p*-C. Dans ces conditions A_T est bien séparé, son spectre est voisin de celui de *p*-C (*fig.* 1 B) et subit, en milieu alcalin, le même déplacement spectral.

De plus, nous avons constaté que A_N est résolu en A_C et A_T par les solvants aqueux (*), que A_C et A_T ont même R_f que A_N dans les solvants non aqueux et qu'enfin, après irradiation à 360 nm de plaques de cellulose

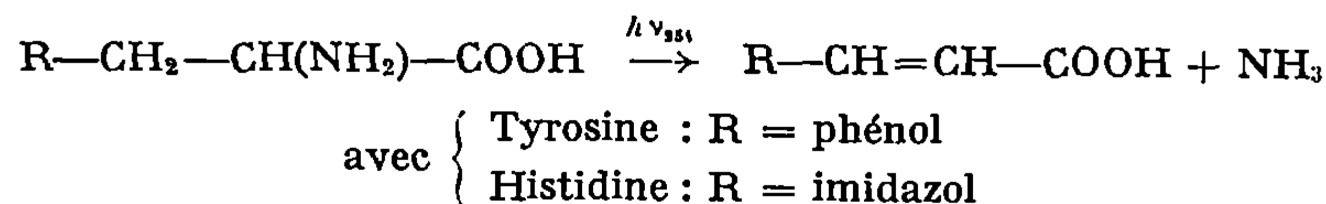
TABLEAU.

Systèmes chromatographiques utilisés en couche mince : certains solvants (*), *séparent les isomères* cis *et* trans *de l'acide p-coumarique.*

Cellulose « MN » 300 : Étalée dans l'eau Séchée 1 h, 100° Équilibrée 24 h, air libre	Acide acétique-eau (1-9, vol)* NaCl 3 g dans HCl-eau (1-99, vol)* Benzène-acide acétique-eau (épiphase, 60-35-5, vol) Toluène-acide acétique-eau (épiphase, 80-20-50, vol)
Silicagel G « Merk » : Étalé dans le méthanol Activé 1 h, 110°	Chloroforme-méthanol-acide formique (85-10-5, vol) Benzène-méthanol-acide acétique (63-36-1,5, vol) Toluène-acétate d'éthyle-acide acétique (5-4-1, vol)

chargées et développées à l'obscurité il est possible de transformer A_C en A_T et plus difficilement A_T en A_C.

L'ensemble de ces résultats permettent de conclure à la formation d'acide *p*-coumarique lors de la photolyse de la tyrosine en solution aqueuse soumise aux ultraviolets moyens (254 nm). Il est remarquable que la formation d'acide urocanique par photolyse de l'histidine ([10]) corresponde à la même réaction :

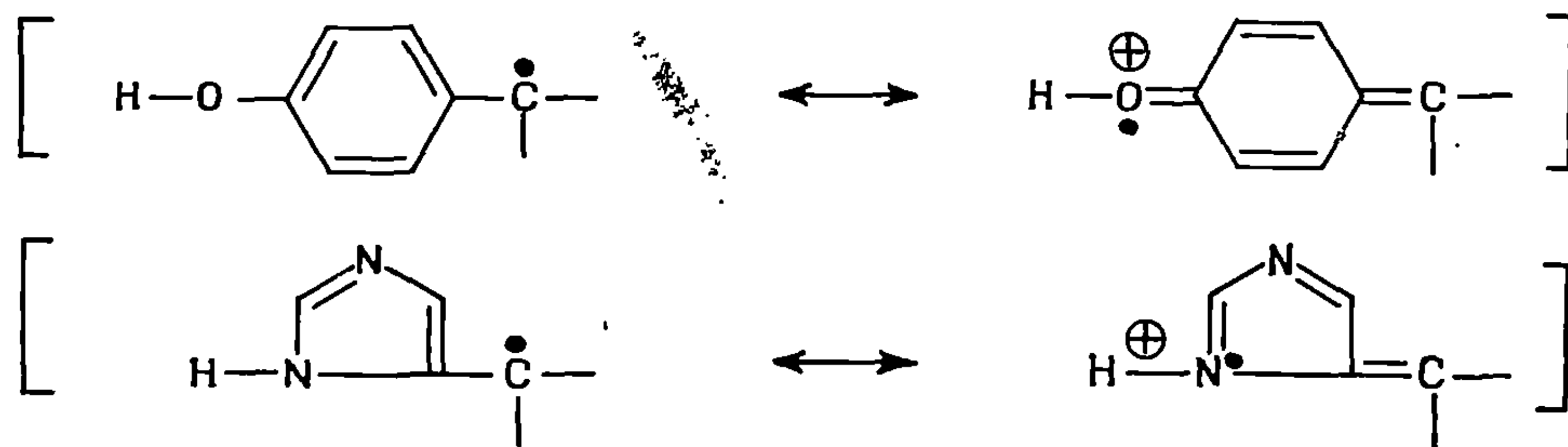


$$R{-}CH_2{-}CH(NH_2){-}COOH \xrightarrow{h\nu_{254}} R{-}CH{=}CH{-}COOH + NH_3$$

avec Tyrosine : R = phénol ; Histidine : R = imidazol

Dans ces réactions, le degré d'oxydation ([9]) du maillon alanyl reste égal à 4; il y a donc *photodésamination non oxydante.*

Comme il est raisonnable d'admettre un mécanisme radicalaire de photolyse ([2]), l'étape caractéristique de ce type d'élimination est le départ d'un radical hydrogène favorisé par la résonance des restes R respectifs :



La formation d'acide *p*-hydroxyphényllactique ([11]) ou d'acide hydrocinnamique ([12]) témoigne de l'existence de réactions directement compétitives et différentes selon les conditions d'irradiation.

Le mécanisme de photolyse de la tyrosine et surtout les conséquences biosynthétiques de ce phénomène seront précisées ultérieurement.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

([1]) R. A. LUSE, A. D. MAC LAREN, *Photoch. Photobiol.*, 2, 1963, p. 343.
([2]) S. S. LEHRER et G. D. FASMAN, *Biochemistry*, 6, 1967, p. 757.
([3]) H. V. LOTT, *Planta*, 55, 1960, p. 480.
([4]) D. E. KOEPPE, L. M. ROHRBAUGH et S. H. WENDER, *Phytochem.*, 8, 1969, p. 889.
([5]) B. MONTIES, Résultats non publiés : cette activation est sensiblement spécifique par rapport aux autres pigments foliaires (chlorophylles et caroténoïdes) de tomates cultivées sous jours de 15 h à l'aide de tubes fluorescents « lumière du jour » et « lumière noire ».
([6]) E. FUJIMORI, *Biochemistry*, 5, 1966, p. 1034.
([7]) D. A. WEYL et D. MURFIN, *Nature*, 212, 1966, p. 921.
([8]) YU. A. VLADIMIROV, *Photoch. Photobiol.*, 4, 1965, p. 369.
([9]) C. DUFRAISE, *in* J. MATHIEU et H. ALLAIS, *Principes de synthèse organique*, Masson, Paris, 1957, 598 pages; le degré d'oxydation d'un atome de carbone correspond au nombre d'hydroxyles qu'il porterait après une hydrolyse hypothétique totale, p. 479.
([10]) R. B. JOHNS et T. JASKEWYCZ, *Nature*, 206, 1965, p. 1149.
([11]) P. G. GORDON et R. B. JOHNS, *Bioch. Bioph. Res. Comm.*, 23, 1966, p. 269.
([12]) D. E. RIVETT et J. F. K. WILSHIRE, *Photoch. Photobiol.*, 6, 1967, p. 867.

(*Laboratoire de Recherches*
de la Chaire de Chimie biologique,
École Nationale Supérieure Agronomique de Grignon,
Institut National
de la Recherche agronomique,
78-Thiverval-Grignon, Yvelines.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effets de l'état physique, de la température, de la concentration et de l'activité des solvants sur l'autoassociation et la complexation de la diphénylamine.* Note (*) de M. **Zbigniew Malarski**, présentée par M. Jean Lecomte.

Effet, sur l'autoassociation et la complexation de la diphénylamine à l'état liquide ou solide, de la température, la concentration et l'activité des solvants. Dans les solvants neutres, il ne se formerait que des associations par liaison NH... π (avec le cycle), alors que des liaisons NH... π et NH...N existeraient simultanément à l'état cristallin.

Les études spectroscopiques antérieures [(1) à (6)] sur la diphénylamine ont prouvé l'autoassociation de cette molécule sans préciser toutefois la nature de l'interaction.

Résultats expérimentaux. — Nos mesures en absorption infrarouge sont résumées par le tableau et les figures 1 et 2. *Pour la diphénylamine pure*, liquide, la bande ν(NH) est à 3 396 cm^{-1}; elle se dédouble (3 383 et 3 406 cm^{-1}) pour le solide (*fig.* 1 *a*). La position de ce doublet varie peu entre 300 et 80°K.

En solution, la diphénylamine se trouve, soit sous forme des complexes dans les solvants actifs (*fig.* 1 *b*), soit en équilibre entre monomère et autoassociation dans les solvants neutres (*fig.* 2 *b*).

Tableau I.

Vibrations de valence (cm^{-1}) ν (NH) *de la diphénylamine dans divers solvants.*

État ou solvant.	300°K.			80°K.		
	ν (NH) libre.	ν (NH) autoassocié.	ν (NH) complexé.	ν (NH) libre.	ν (NH) autoassocié.	ν (NH) complexé.
Liquide (*)...	–	3 396	–	–	–	–
Solide.......	–	3 383 3 406	–	–	3 381 3 409	–
Perfluoro-octane.....	3 446	–	–	–	–	–
Heptane-*n*...	3 437	3 406	–	–	–	–
CCl_4.........	3 434	3 406	–	–	–	–
Benzène.....	–	–	3 406	–	3 381 (3 408)	3 403
Mésitylène...	(3 430)	–	3 395	–	3 381 3 409	–
Dioxanne....	–	–	3 348	–	–	3 339
Pyrazine.....	–	–	3 305 3 392	–	–	3 263
Pyrazine CCl_4 (1 : 4).....	(3 430)	–	3 316 3 397	–	–	–

(*) 330°K.

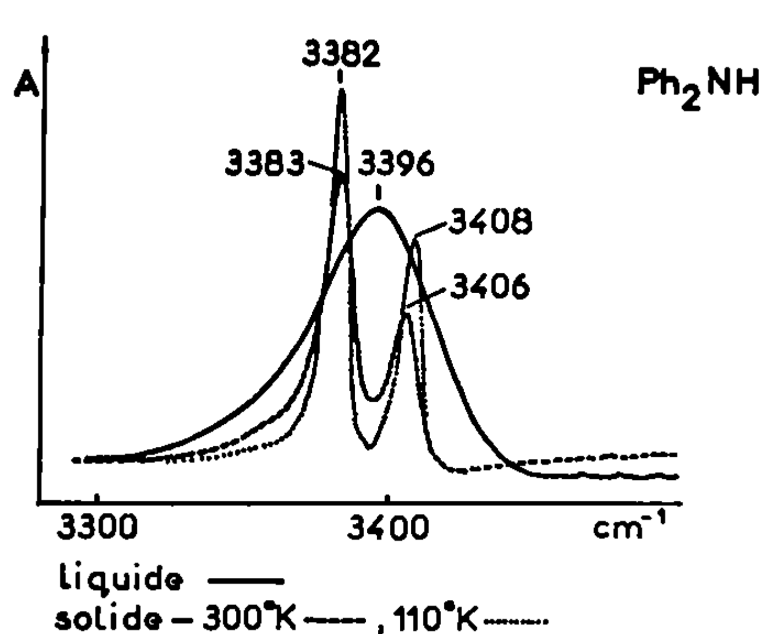


Fig. 1 *a*.

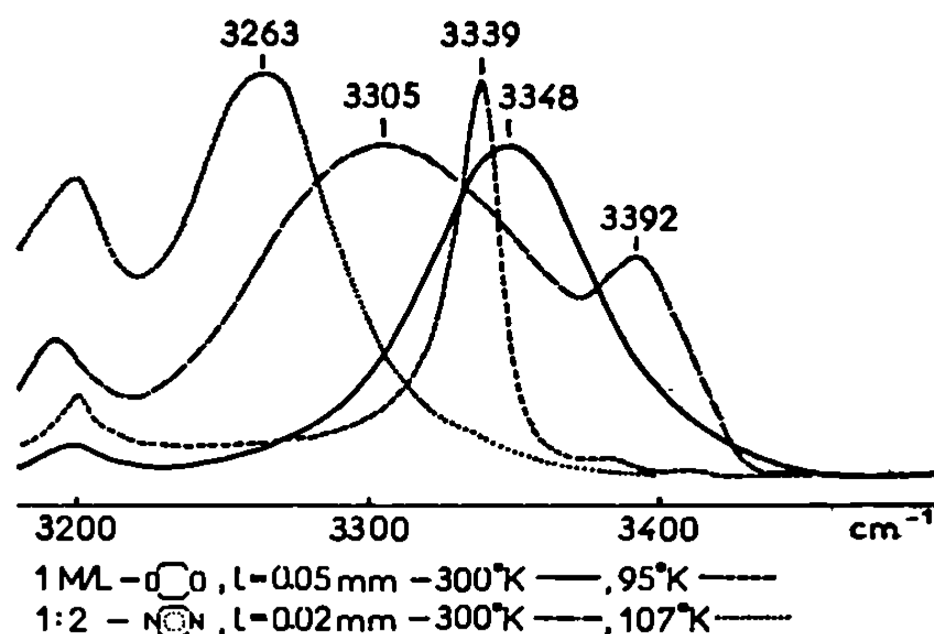


Fig. 1 *b*.

Fig. 1 *a* et *b*. — Spectres infrarouges de la diphénylamine pure (*a*) ou en solution dans le dioxanne ou la pyrazine (*b*).

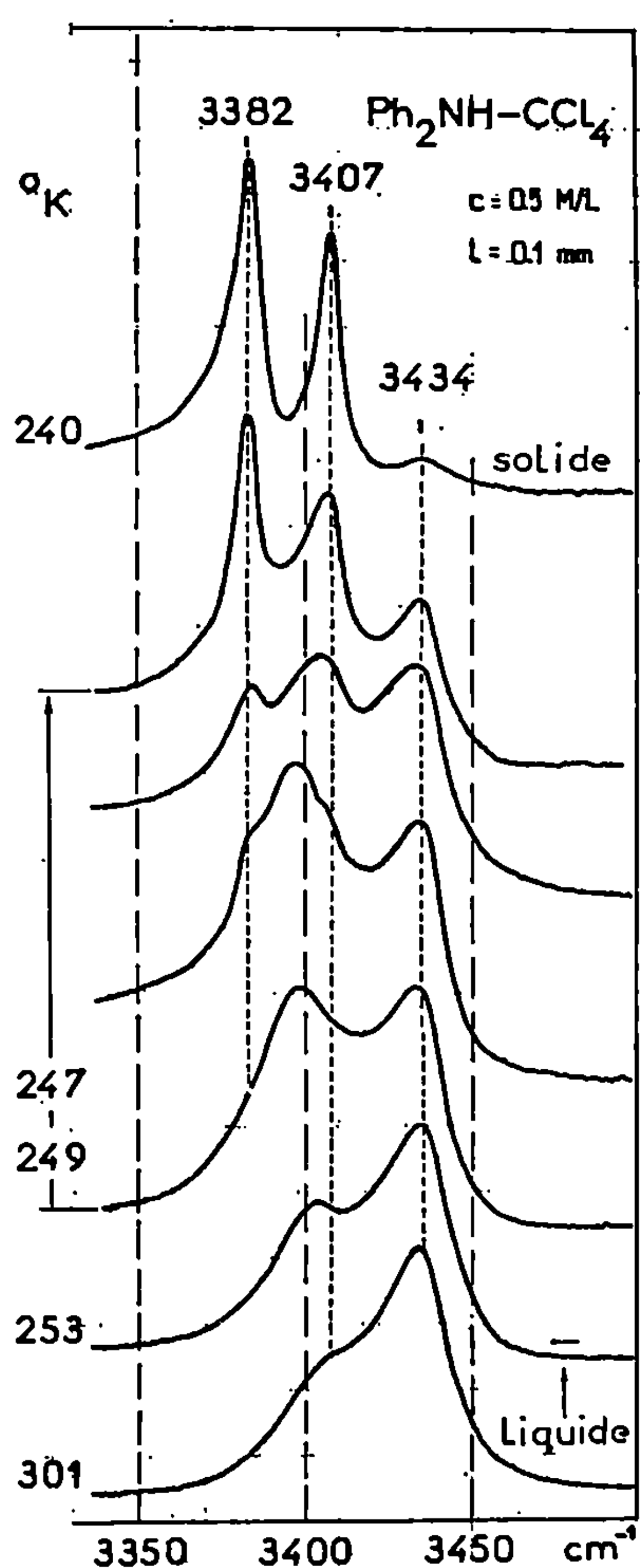


Fig. 2 *a*.

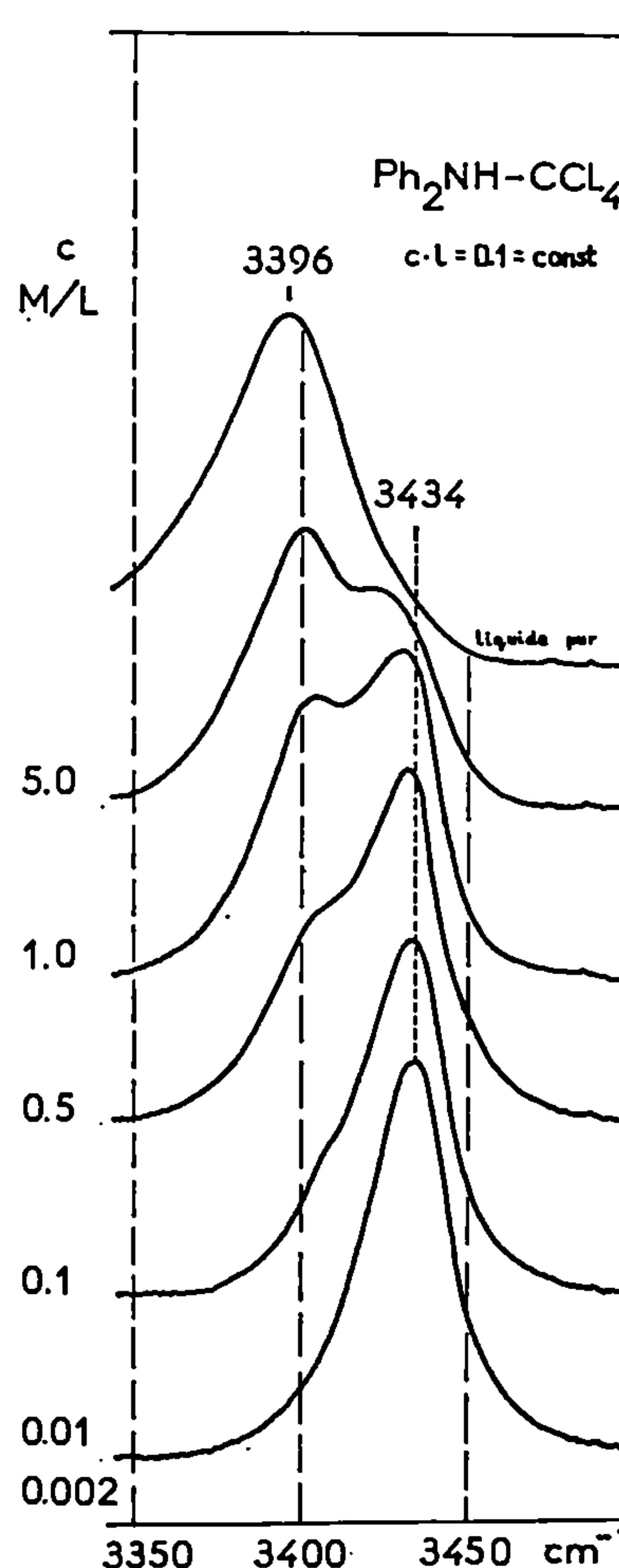


Fig. 2 *b*.

Fig. 2 *a* et *b*. — Effets de la température et de la concentration sur les spectres de la diphénylamine en solution dans CCl_4.

Le tableau et la figure 2 *b* montrent l'influence macroscopique des solvants non polaires sur la fréquence de vibration fondamentale ν(NH) des molécules libres ou engagées dans un pont d'hydrogène. A l'augmentation de concentration en amine dans la solution CCl_4 (de 0,002 M au liquide pur) correspond un déplacement systématique de ν(NH) de 3 406 à 3 396 cm^{-1} (*fig.* 2 *b*).

Effet de la température. — En solution dans les solvants neutres, l'abaissement de la température et l'accroissement de la concentration produisent des effets analogues. L'équilibre se déplace vers l'autoassociation. Ces mesures infrarouges nous ont permis de suivre l'évolution du spectre de la diphénylamine en solution dans CCl_4 (*fig.* 2 *a*) par l'effet du gradient de température dans la cuve d'absorption. Les complexes formés avec les solvants plus actifs (dioxanne, pyrazine) sont stables même dans la région des basses tempéraures, à l'état solide (*fig.* 1 *b*). Toutefois, dans le cas des complexes faibles du type π, au point de cristallisation de la solution, il y a une décomposition partielle (benzène) ou totale (mésitylène) du complexe [7] en faveur de l'autoassociation (tableau).

L'interprétation des résultats expérimentaux sera présentée dans une publication prochaine.

(*) Séance du 22 septembre 1969.

(1) R. E. Richards et H. W. Thompson, *J. Chem. Soc.*, 1947, p. 1248.
(2) N. Fuson, M. L. Josien, R. L. Powell et E. Utterback, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 145.
(3) L. Sobczyk, A. Koll et Z. Malarski, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, sér. Sci. chim., 13, 1965, p. 403.
(4) J. Lauransan, P. Pineau et J. Lascombe, *J. Chim. Phys.*, 1966, p. 635.
(5) J. Lauransan et P. Pineau, *J. Chim. Phys.*, 1968, p. 1937.
(6) L. J. Bellamy et R. C. Pace, *Spectrochim. Acta*, 25 A, 1969, p. 319.
(7) Z. Malarski (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie physique,*
Université de Wroclaw, Pologne.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la plus haute température de traitement (H. T. T.) sur l'oxyréactivité et la texture du carbone.* Note (*) de MM. **Yves Grillet, Étienne Bretey** et **Henri Guérin**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'évolution des oxyréactivités de divers échantillons de carbones graphitables ou non, traités thermiquement de 1500 à 2700°C suivant la même loi de chauffe et durant le même temps, manifeste une discontinuité, en fonction de l'accroissement de la H. T. T., restée jusqu'ici inexpliquée. Nous avons interprété ces anomalies, en considérant que ces traitements thermiques entraînent d'importantes modifications de la texture de l'échantillon initial.

Durant les cinq dernières années, diverses recherches sur les phénomènes de pyrolyse, de carbonisation et de graphitation des carbones (1) se sont en fait proposé l'étude des « propriétés physiques » permettant une meilleure compréhension des mécanismes d'évolution de la structure des échantillons examinés en fonction de l'accroissement de la température maximale de traitement (H. T. T.). Les travaux relatifs aux oxy- et carboxyréactivités de ces carbones traités thermiquement sont par contre peu nombreux [(8), (10)] et il est souvent hasardeux de généraliser leurs résultats.

Ainsi, après avoir traité divers cokes de brais à des températures voisines de 2 650°C, Walker et coll. constatent que les produits obtenus, nettement moins réactifs vis-à-vis de l'air que les cokes dont ils dérivent, sont en général beaucoup plus carboxyréactifs (trois à quatre fois plus). Un tel résultat est surprenant, d'une part, car un carbone traité thermiquement présente toujours une réactivité plus faible que son coke d'origine, d'autre part, parce que la majorité des auteurs admettent communément que, pour un carbone donné, la réactivité moyenne de l'échantillon décroît d'une façon monotone en fonction de l'élévation de la température (H. T. T.) [cités par (3), (8)]. Quoique cette dernière hypothèse puisse à première vue sembler satisfaisante, elle n'est pas vérifiée dans la grande majorité des cas, comme nous pouvons l'affirmer après l'étude systématique des courbes d'indice de réactivité moyenne en fonction de la température de traitement correspondant à la gazéification par l'oxygène de 400 à 700°C de nombreux carbones de natures diverses (cokes métallurgiques, de gilsonite, de brai, de pétrole, d'anthracène et graphites naturels); les fonctions $I = f(\text{H. T. T.})$ correspondant à ces échantillons ne sont pas continûment décroissantes, mais présentent dans un domaine de température s'étendant de 1700 à 2 200°C des dérivées premières positives (*fig.* 1).

D'après Franklin (4), si l'apparition du phénomène de graphitation (vers 1500-2 000°C) entraîne pour les carbones graphitables de très importantes réorganisations structurales, qui se manifestent notamment par un

accroissement notable de l'indice de graphitation, il n'en est pas de même pour les carbones non graphitables. Ceux-ci sont en effet caractérisés par une réticulation interdisant toute réorientation respective des cristallites voisins sous l'action de la température. Or, les fonctions $I = f(H. T. T.)$ correspondant aux cokes non graphitables (de Carling spécial et d'anthracène par exemple), présentent elles aussi des anomalies de variations dans l'intervalle 1700-2 200°C.

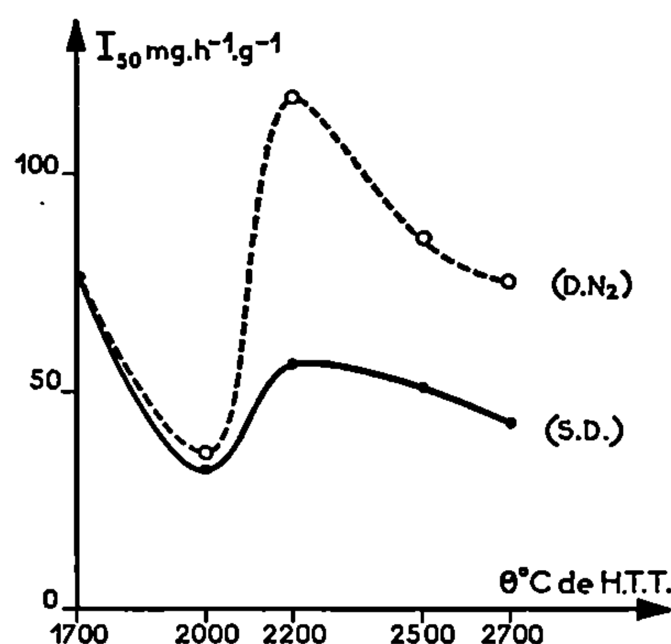


Fig. 1. — Variations des indices de réactivité moyenne, calculées pour U = 50 %, en fonction de la température de traitement. Coke métallurgique de Carling spécial; oxyréactivité : 580°C.

Pour les carbones graphitables, il ne nous pas été possible après étude de l'oxydation de l'échantillon en milieu liquide (réactif de Simon : mélange de H_2SO_4 et $AgCr_2O_7$) de lier ce phénomène à l'apparition des couches graphitiques de forme élémentaire : F_2 [9].

Signalons enfin qu'un graphite naturel en paillettes, porté à huit températures comprises de 1200 à 3 000°C, puis gazéifié par de l'oxygène à 675°C, fournit également une courbe $I = f(H. T. T.)$ qui n'est pas continûment décroissante.

Il est possible que le départ progressif des impuretés minérales, susceptibles d'agir comme catalyseurs positifs ou négatifs, puisse présenter aussi un rôle plus ou moins complexe sur l'évolution de la réactivité. Walker et coll. [10] tentent d'expliquer de cette manière le comportement apparemment anormal de la réactivité de leurs cokes de brai de houille vis-à-vis de leur température de traitement.

En ce qui concerne les échantillons que nous avons examinés, on a constaté que, quel que soit l'ordre de grandeur des impuretés minérales (5 % pour le coke métallurgique de Reden; 0,5 % pour la gilsonite; 0,05 % pour le coke de pétrole de Pernis; quelques millionièmes pour le coke d'anthracène dont moins de $0,5 . 10^{-6}$ de fer), l'évolution des taux de cendres en fonction de l'accroissement de H. T. T. est toujours comparable et il est pratiquement impossible de relier leur départ aux variations anormales d'oxyréactivité.

Par contre, il est plausible, compte tenu des résultats obtenus lors de l'examen du coke métallurgique non graphitable de Carling spécial (C. S.) qui présente même à 2 700°C d'importantes valeurs de ses surfaces développées, d'expliquer ces anomalies par les modifications de porosité que ces traitements thermiques entraînent pour l'échantillon initial. L'étude, en tant que critère de texture, de « l'effet de mémoire » à la tempé-

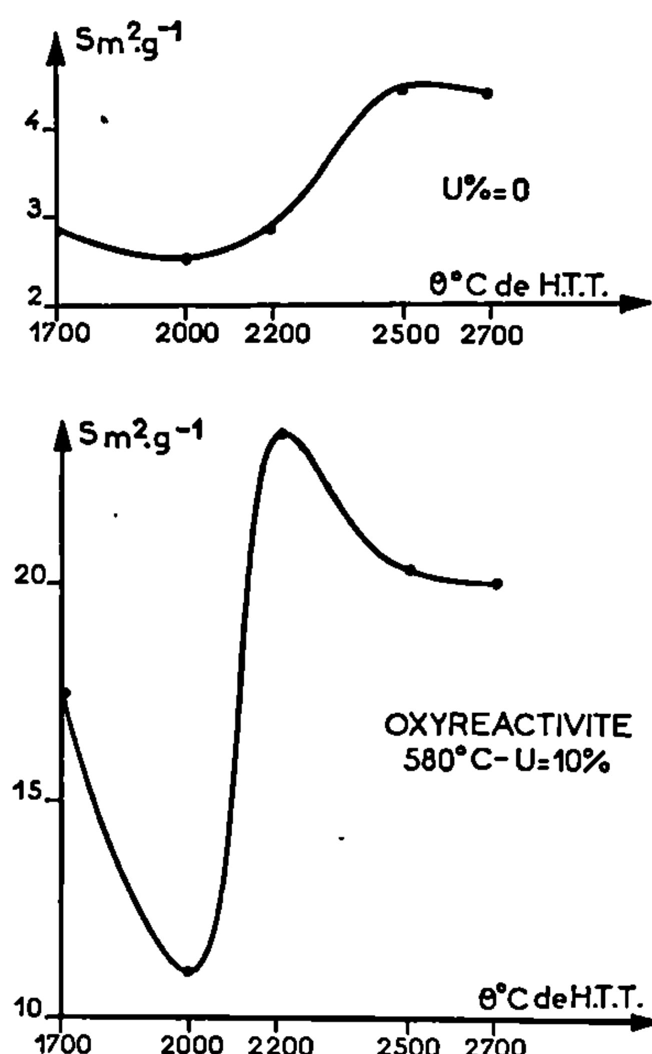


Fig. 2. — Variations des surfaces développées du coke métallurgique de Carling spécial gazéifié par l'oxygène à 580°C à U = 0 et 10 % en fonction de la température de traitement.

rature [([5]), ([6])] et du dégazage ([7]) d'une part et la détermination des surfaces développées et des courbes de répartition de pores d'autre part, prouvent la vraisemblance de cette hypothèse.

L'examen des courbes d'indices de réactivités moyennes (*fig.* 1) correspondant à la gazéification de chaque échantillon par l'oxygène directement à 580°C (courbe SD) ou après un dégazage initial de 30 mn à 900°C sous azote (courbe DN_2), met en effet en évidence ces différences texturales. Le dégazage a une action considérable sur l'évolution de l'oxyréactivité de l'échantillon CS 2200 et pratiquement nulle sur celle du CS 2000. La création d'une porosité fermée à 2 200°C est confirmée par les courbes de surfaces développées (*fig.* 2) S = *f*(H. T. T.) déterminées sur les échantillons vierges et activés au maximum (U = 0 et 10 %).

Signalons que Barrillon ([2]) avait montré précédemment par l'étude de propriétés physiques, l'apparition de modifications texturales non négligeables au début de la graphitation de divers cokes de brai.

Il convient de souligner que, si jusqu'à maintenant, nous avons maintes fois utilisé l'étude de la texture et de son évolution pour expliquer les variations de réactivités manifestées par divers carbones, nous montrons ici que l'examen des courbes d'oxyréactivité en fonction du taux de gazéification de l'échantillon (en régime chimique), permet de mettre en lumière des modifications de texture (changement ou anomalie).

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) *Aspects fondamentaux de la carbonisation et de la graphitation*, 18e réunion de la Société de Chimie physique, avril 1969.
(2) E. Barrillon, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 428.
(3) L. Bonnetain et G. Hoynant, *Les carbones*, II, Masson, Paris, p. 298.
(4) R. E. Franklin, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 232.
(5) Y. Grillet et H. Guérin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 125.
(6) Y. Grillet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1969, p. 726.
(7) Y. Grillet, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 6, 1969, p. 1822.
(8) H. Guérin, *Les carbones*, II, Masson, Paris, p. 435.
(9) J. Méring et J. Maire, *Les carbones*, I, Masson, Paris, p. 129.
(10) P. L. Walker Jr, C. R. Kinney et D. O. Baumbach, *J. Chim. Phys.*, 58, 1961, p. 86.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles,
Faculté des Sciences,
91-Orsay, Essonne.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des transferts d'énergie de rotation dans l'ammoniac par double irradiation en spectroscopie micro-onde.* Note (*) de MM. **Georges Roussy**, **Jean Demaison** et **Jean Barriol**, présentée par M. Georges Champetier.

Les auteurs ont mis en évidence des transferts d'énergie de rotation au cours des collisions dans l'ammoniac par double irradiation en spectroscopie micro-onde. Le fait que le phénomène de transfert puisse être observé, bien que la fréquence d'irradiation pompe diffère de plusieurs dizaines de mégahertz de la valeur exacte d'une transition permise, rend difficile en pratique la recherche des règles de sélection qui pourraient régir ces transferts.

1. Généralités. — En spectroscopie micro-onde, lorsqu'on irradie un gaz avec une onde électromagnétique de puissance importante et dont la fréquence est celle d'une transition permise entre deux niveaux, on tend à en égaliser les populations. Il s'en suit une modification de l'intensité de toutes transitions ayant en commun un de ces niveaux. Récemment, plusieurs auteurs ont réussi à mettre en évidence une modification de l'intensité de certaines transitions n'ayant aucun niveau commun avec la transition irradiée [(1), (2)]. Ils expliquent ce résultat en disant qu'au cours des collisions moléculaires il y a transfert d'énergie de rotation (3).

Dans le cas de l'ammoniac, chaque niveau de rotation est, du fait de l'inversion de l'atome d'azote par rapport au plan des trois atomes d'hydrogène, dédoublé en deux niveaux de parité différente. Les transitions entre les niveaux de chaque doublet s'observent en micro-onde et constituent le spectre d'inversion bien connu de l'ammoniac (4). Les transitions qui sont notées (J, K) n'ont évidemment aucun niveau commun.

Oka a mesuré la variation d'intensité des transitions (J, K) lorsqu'il sature une autre transition (J', K'). Cette variation est si faible pour K' différent de K que l'auteur parle de règles de sélection « préférées » pour les phénomènes de transfert d'énergie.

2. Conditions expérimentales. — Nous avons repris ces expériences à l'aide d'un dispositif expérimental assez différent du sien et qui sera décrit en détail par ailleurs (5).

La puissance de pompe est délivrée par un klystron « Varian-X. 13 ». Elle est modulée à 50 kHz. Si la fréquence de pompe est celle de la transition (J, K), et si au cours des collisions il y a transfert d'énergie entre les niveaux de rotation (J, K) et (J', K'), on module en synchronisme le pouvoir d'absorption du gaz pour une onde électromagnétique dont la fréquence est celle de la transition (J', K'). Nous réalisons ainsi un spectrographe à modulation par double résonance. Ce dispositif est très sensible car on peut utiliser, sans autres complications techniques, des cellules de grande longueur; la nôtre a 13 m. Mentionnons aussi que toutes les expériences ont été

réalisées à température ambiante, à basse pression (20 mTorr), en balayant la fréquence sonde et en maintenant fixe celle du klystron pompe.

Pour nous assurer qu'il s'agissait bien d'un signal de double résonance, nous avons procédé à plusieurs tests. Le plus évident est que le signal observé varie avec la puissance pompe disponible à l'entrée de la cellule. Rapportons aussi l'évolution du signal avec la pression du gaz. Lorsque la pression augmente, il croît, passe par un maximum peu aigu, vers 50 à 60 mTorr, puis décroît ensuite. Ce comportement avait déjà été décrit par Ronn pour d'autres molécules. Nous notons qu'il s'expliquerait mal sans faire intervenir les collisions moléculaires.

3. Résultats. — Dans une première série d'expériences, nous avons cherché à observer différentes transitions (J', K') sans changer la fréquence de la pompe, fixée arbitrairement à 10 750 MHz.

Tableau I.

Pompe. Fréquence : 10 750 MHz. Transitions possibles.			Sonde.		
(J, K).	Symétrie.	Fréquence.	(J', K').	Symétrie.	Fréquence.
15,9	$A'_2 \leftarrow A''_2$	10 754,56	8,6	$A''_2 \leftarrow A'_2$	20 719,20
11,2	$E'' \leftarrow E'$	10 759,82	9,7	$E' \leftarrow E''$	20 735,46
			7,5	$E' \leftarrow E''$	20 804,80
			5,3	$A'_2 \leftarrow A''_2$	21 285,30

Ces résultats laissent penser qu'il est possible d'observer toutes les transitions de la bande K sans modifier la fréquence de pompe. A notre connaissance, avoir observé une telle variété de transitions dans l'ammoniac pur est nouveau et mettrait en doute l'existence même de règles de sélection strictes.

Dans une deuxième série d'expériences, nous observions la transition (8,6) à 20 719,20 MHz pour différentes fréquences de pompe, égales à celles des transitions connues.

Tableau II.

Pompe.			Sonde.		
(J, K).	Symétrie.	Fréquence.	(J', K').	Symétrie.	Fréquence.
13,7	$E' \leftarrow E''$	11 673,16			
14,8	$E'' \leftarrow E'$	11 177,38			
12,5	$E' \leftarrow E''$	11 132,70			
12,3	$A'_2 \leftarrow A''_2$	10 836,10	8,6	$A''_2 \leftarrow A'_2$	20 719,20
11,3	$A'_2 \leftarrow A''_2$	10 536,30			
11,1	$E' \leftarrow E''$	10 481,73			
13,6	$A''_2 \leftarrow A'_2$	10 426,76			

La transition (8,6) est en permanence visible. De plus, il ne semble pas nécessaire que la fréquence de pompe soit rigoureusement celle d'une transition. Force est d'admettre que l'efficacité de pompage se fait sentir

sur un domaine d'au moins 100 MHz de large. Par ailleurs, étant donné la densité importante des transitions possibles dans cette région ([6]), il semble difficile de connaître avec certitude quelle transition est irradiée.

CONCLUSIONS. — Les auteurs se proposent de poursuivre l'étude pour préciser si des conditions expérimentales différentes peuvent expliquer l'absence de règles de sélection pour les phénomènes de transfert d'énergie de rotation ou s'il faut concilier tous les résultats en justifiant théoriquement par exemple que l'efficacité de la pompe pour ces phénomènes se fait sentir dans un domaine beaucoup plus étendu que ne le laissent prévoir les calculs approximatifs de Karplus et Schwinger ([7]).

Ces calculs ne tiennent pas compte de l'existence de nombreux niveaux situés dans le diagramme des énergies entre les états affectés par la pompe et ceux relatifs à la transition observée.

(*) Séance du 3 novembre 1969.

([1]) T. OKA, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, p. 4852 et 48, 1968, p. 4919.
([2]) A. M. RONN et E. B. WILSON Jr, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 3262.
([3]) R. G. GORDON, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 4399.
([4]) G. HERBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, II, D. Van Nostrand and Co, 1945, p. 415.
([5]) J. DEMAISON et G. ROUSSY (à paraître).
([6]) H. G. FITZKY, R. HONERJÄGER et W. WILKE, *Z. Physik*, 149, 1957, p. 471.
([7]) R. KARPLUS et J. SCHWINGER, *Phys. Rev.*, 73, 1948, p. 1020.

(Laboratoire de Chimie théorique,
Équipe de Recherche associée
au C.N.R.S. n° 22,
1, rue Grandville, 54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE ORGANIQUE. — *Évaluation de l'influence des chaînes aliphatiques sur un centre réactionnel.* Note (*) de MM. **Bernard Vidal** et **Jean-Pierre Marteel**, présentée par M. Georges Champetier.

Méthode permettant, à partir de résultats cinétiques, d'étudier l'influence des chaînes aliphatiques sur un centre réactionnel adjacent.

Les variations de la réactivité au sein d'une série homologue de corps permettent d'étudier l'influence des chaînes aliphatiques sur le centre réactionnel. La réactivité varie parfois de manière régulière, ce qui rend difficile la mise en évidence du comportement particulier de chacun des corps de la série.

La présente Note a pour objet de décrire une méthode permettant de déceler puis d'étudier l'influence des chaînes aliphatiques sur la réactivité d'un centre fonctionnel adjacent, à partir de résultats cinétiques.

Dans une série homologue de corps, dans la mesure où les enthalpies d'activation varient peu, l'essentiel de l'information cinétique est porté par les enthalpies libres d'activation $\Delta G^{\neq}$. Ceci permet de considérer les constantes de vitesse comme représentant le mieux la réactivité du corps étudié.

Nous considérons un composé R—A comportant un centre fonctionnel A adjacent à une chaîne latérale R. En l'absence de tout effet autre que l'effet inductif on peut supposer qu'une constante de vitesse relative à une molécule R—A soumise à une réaction peut se décomposer en facteurs pour être écrite comme suit :

molécule $A—C_nH_{2n+1}$:

$$k_n = I_n \prod_{j=1}^{j=n-1} i_j$$

et

$$k_{n+1} = I_{n+1} \prod_{j=1}^{j=n} i_j$$

pour l'homologue supérieur en C_{n+1}.

Les facteurs i sont tels qu'ils représentent la participation d'un méthylène à la réactivité, c'est-à-dire son influence sur le centre réactionnel et les chaînons qui le précèdent. I_n ou I_{n+1} représente l'influence du méthyle terminal sur toute la chaîne. Il s'ensuit que les facteurs $i_1, i_2, \ldots$ ne dépendent respectivement que du 1er, 2e,... chaînon, quelle que soit la longueur de la chaîne. Ainsi lors du passage d'une chaîne en C_n à une chaîne en C_{n+1} la constante de vitesse peut varier, mais seul sera modifié le dernier facteur I_n en $i_n\, I_{n+1}$.

Selon cette convention la variation de la constante de vitesse dépend donc entièrement du facteur relatif au dernier carbone de la chaîne. On peut considérer en effet que c'est son adjonction qui est la cause directe ou indirecte de la modification. Le changement $I_n \rightarrow i_n$ correspond au passage $CH_3 \rightarrow CH_2$. Nous pouvons ainsi écrire

$$\frac{k_{n+1}}{k_n} = \frac{I_{n+1} \prod_{j=1}^{j=n} i_j}{I_n \prod_{j=1}^{j=n-1} i_j},$$

d'où

$$\frac{k_{n+1}}{k_n} = I_{n+1} \frac{i_n}{I_n} \qquad \text{ou bien} \qquad \frac{k_n}{k_{n-1}} = I_n \frac{i_{n-1}}{I_{n-1}}.$$

On peut penser que l'effet inductif d'un méthylène est une fraction constante de l'effet inductif d'un méthyle situé au même endroit et soumis aux mêmes influences. Le rapport $i_{n-1}/I_{n-1} = y$ est donc constant et, en posant $I'_n = y I_n$ on pourra écrire

$$\frac{k_n}{k_{n-1}} = I'_n,$$

cette équation nous permet donc de comparer l'influence respective des méthyles terminaux des différentes chaînes aliphatiques d'une série homologue de corps; elle nous sert à évaluer la participation de ces méthyles à la réactivité du centre A.

Si nous considérons des composés tels que A soit adjacent à deux chaînes latérales R—A—R′ nous pouvons écrire conformément aux conventions :

$$k_{nm} = \left(I_n \prod_{j=1}^{j=n-1} i_j \right) \left(I_m \prod_{j=1}^{j=m-1} i_j \right).$$

Cette équation n'est valable en toute rigueur que si les deux chaînes n'ont aucune influence l'une sur l'autre, dans le cas contraire elle permet de calculer cette influence. En effet, si l'on considère une molécule possédant deux chaînes identiques la constante de vitesse s'écrira

$$k_{nn} = \left(I_n \prod_{j=1}^{j=n-1} i_j \right)^2$$

et dans le cas général en posant

$$N = I_n \prod_{j=1}^{j=n-1} i_j \qquad \text{et} \qquad M = I_m \prod_{j=1}^{j=m-1} i_j,$$

nous aurons

$$k_{nm} = NM, \qquad k_{nn} = N^2 \qquad \text{et} \qquad k_{mm} = M^2.$$

Ces trois constantes sont reliées par la relation

$$\frac{k_{nm}^2}{k_{nn} \cdot k_{mm}} = 1.$$

L'écart par rapport à la valeur théorique peut permettre éventuellement de calculer un facteur d'interaction des chaînes entre elles.

Dans un travail précédent ([1]) l'un d'entre nous a étudié l'addition nucléophile de l'ion borohydrure sur les cétones aliphatiques. Nous indiquons ci-dessous les valeurs à 35°C des constantes de vitesse de quelques cétones :

C_2H_5—CO—C_2H_5	0,342 ± 1 %	$l.mole^{-1}.mn^{-1}$
C_2H_5—CO—C_3H_7	0,205	»
C_2H_5—CO—C_4H_9	0,201	»
C_3H_7—CO—C_3H_7	0,123	»
C_4H_9—CO—C_4H_9	0,106	»
C_3H_7—CO—C_4H_9	0,122	»

Nous obtenons

$$\frac{k_{2,3}^2}{k_{2,2}\, k_{3,3}} = 1,00 \pm 4\,\%,$$

$$\frac{k_{2,4}^2}{k_{2,2}\, k_{4,4}} = 1,11 \quad »$$

$$\frac{k_{3,4}^2}{k_{3,3}\, k_{4,4}} = 1,13 \quad »$$

Le facteur stérique (interaction des chaînes entre elles ou sur le centre réactionnel) qui intervient sur la réactivité est donc le même dans chacun des cas au numérateur et au dénominateur. Ceci n'est vrai qu'à 10 % près dans les deux dernières équations où interviennent des chaînes, plus longues, à quatre carbones.

Dans le cas d'une série homologue de corps tels que A soit adjacent à deux chaînes identiques R—A—R l'influence d'un des méthyles terminaux sera donnée par

$$I'_n = \left(\frac{k_{n,n}}{k_{n-1,\,n-1}} \right)^{\frac{1}{2}}$$

car

$$\frac{k_{n,n}}{k_{n-1,\,n-1}} = \frac{\left(I_n \prod_{j=1}^{j=n-1} i_j \right)^2}{\left(I_{n-1} \prod_{j=1}^{j=n-1} i_j \right)^2}.$$

Les facteurs I'_n seront calculés de la même manière pour un nombre supérieur de chaînes, ainsi pour R—A$\langle^{R}_{R}$,

$$I'_n = \left(\frac{k_{nnn}}{k_{n-1,\,n-1,\,n-1}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

et pour q chaînes :

$$I'_n = \left(\frac{k}{k'}\right)^{\frac{1}{q}}.$$

Ces formules s'appliquent aussi pour des séries homologues de corps ayant des chaînes ramifiées, le nombre q à considérer étant le nombre de méthyles terminaux.

Des relations peuvent être obtenues entre les constantes de vitesse quel que soit le nombre de chaînes, ainsi pour trois chaînes :

$$k^3_{lmn} = k_{lll} k_{mmm} k_{nnn}.$$

D'autres relations sont valables, il suffit que chaque indice se trouve un nombre égal de fois dans les deux membres.

Dans le cas d'une participation inductive seule, comme nous l'avons supposé pour la démonstration, les chaînons ajoutés ont de moins en moins d'influence sur la réactivité au fur et à mesure qu'ils s'éloignent du centre réactionnel : la courbe $I' = f(n)$ est régulière et tend vers 1 quand n augmente.

La présence d'accidents permet de déceler d'autres effets, tel l'effet stérique, qui ne se manifestent pas de façon monotone lorsqu'une chaîne s'allonge. Ainsi les repliements de chaîne en solution, comme les ont d'abord mis en évidence Dippy [2] et Smith [3] pourront être facilement décelés puis étudiés par cette méthode.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) P. Geneste, G. Lamaty et B. Vidal, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1387.
(2) J. F. J. Dippy, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1223.
(3) H. A. Smith, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 254.

(*Laboratoire de Photochimie* C2,
Faculté des Sciences,
B. P. n° 36,
59 - *Lille, Nord.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Rôle du transport de matière dans la dissolution anodique du titane en milieu fluoré.* Note (*) de MM. ADRIEN CAPRANI et ISRAËL EPELBOIN, présentée par M. Georges Champetier.

On montre que la dissolution anodique du titane en milieu sulfurique fluoré constitue un cas typique de cinétique mixte. L'étude hydrodynamique appliquant la théorie de Levitch de l'électrode à disque tournant permet de déterminer la vitesse de la réaction électrochimique et de préciser que cette dernière est du premier ordre par rapport à l'espèce fluorée qui diffuse.

Parmi les auteurs ayant étudié la dissolution du titane en milieu fluoré [(1), (2)], certains ont observé une influence du transport de matière (2), mais personne n'en a effectué l'étude quantitative. Aussi, avons-nous essayé de remédier à cette lacune en effectuant (3) une étude hydrodynamique, en régime laminaire, de la dissolution anodique de ce métal dans un milieu sulfurique fluoré exempt d'oxygène.

Nous avons utilisé une solution



$$H_2SO_4\ 0{,}1\ \text{N} + K_2SO_4\ 0{,}9\ \text{N} + HFx\ \text{N} \qquad (x \leqq 5.10^{-2}\ \text{N})$$

et une électrode à disque tournant entraînée par des dispositifs donnant une gamme de vitesse 0-36 000 t.mn^{-1} (4). Le tracé de la courbe courant-tension est délicat : d'une part, le courant stationnaire est lent à s'établir après chaque variation de potentiel et cela est d'autant plus gênant que la dissolution s'accompagne d'une consommation d'acide fluorhydrique; d'autre part, il est difficile d'éliminer complètement l'oxygène surtout aux vitesses supérieures à 14 000 t.mn^{-1} pour lesquelles on utilise une turbine à air comprimé. Pour ces raisons, nous limitons la vitesse de rotation et nous effectuons un tracé point par point en maintenant la tension fixe pendant 10 à 15 mn de façon à obtenir un courant quasi stationnaire; la durée totale d'un tracé est de l'ordre de 2 h. La courbe relevée dans ces conditions (*fig.* 1*a*, courbe en trait plein) a l'allure caractéristique des métaux qui, tel le fer, présentent une passivation anodique; l'influence de l'oxygène est visible sur la courbe en trait discontinu obtenue avec une solution saturée d'air.

La courbe se caractérise essentiellement par l'absence de palier de diffusion et pourtant des mesures effectuées en fonction de la vitesse de rotation du disque montrent que le courant dépend de cette dernière. On peut donc en déduire que la dissolution est régie par une cinétique mixte au sens de Levitch (5). Cet auteur a établi que, dans ce cas, si la réaction électrochimique est du premier ordre, le courant global I relevé avec une électrode à disque tournant, en régime laminaire, obéit à une expression

simple que nous donnons pour la commodité de la représentation graphique sous la forme

$$I^{-1} = I_k^{-1} + I_d^{-1}, \qquad (1)$$

où I_k est le courant limite de la réaction électrochimique et I_d le courant limite de diffusion, proportionnel à $\Omega^{1/2}$ (Ω, vitesse de rotation du disque). Dans le repère ($\Omega^{-1/2}$, I^{-1}) que nous choisissons, cette équation a une repré-

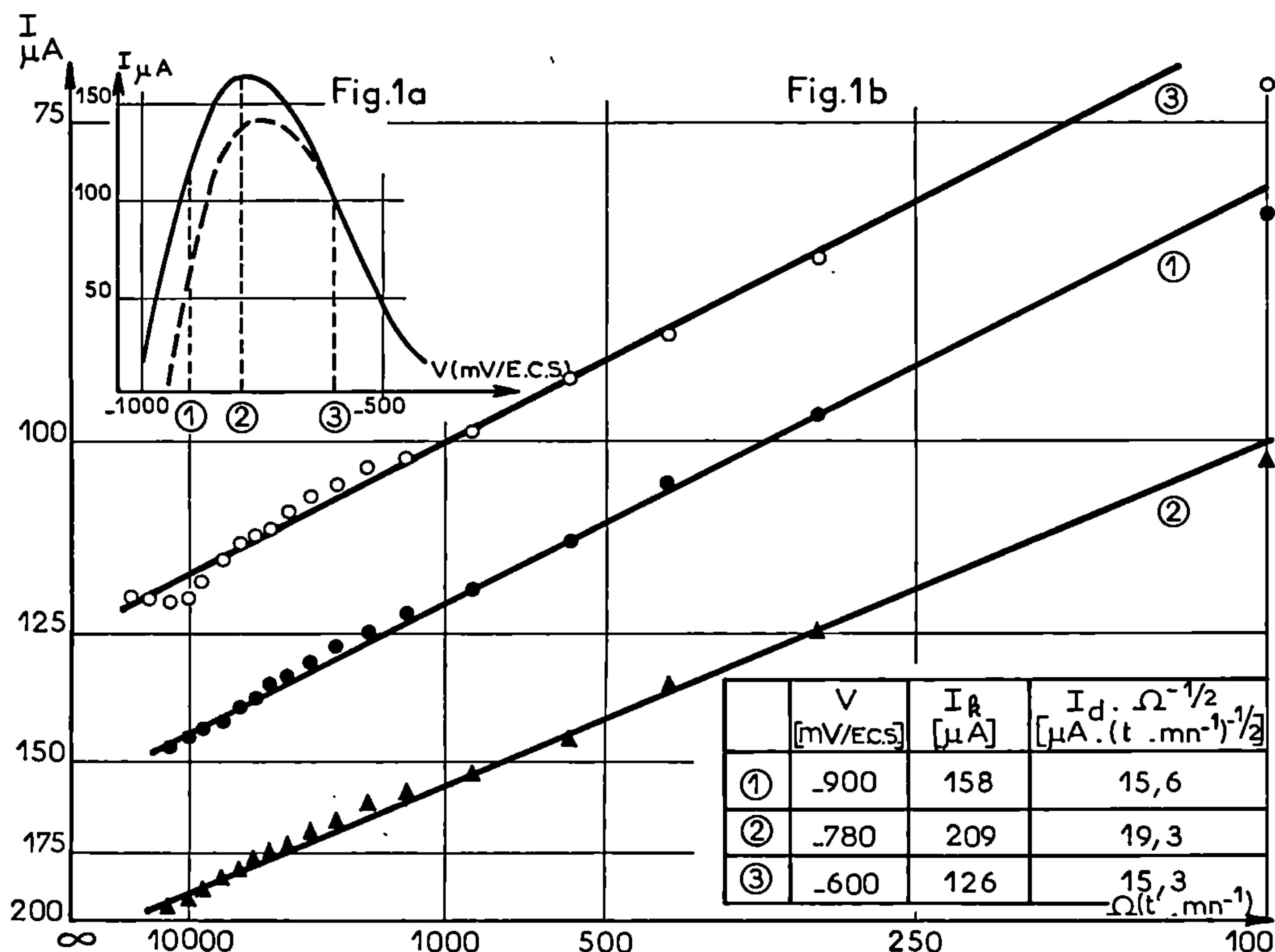


Fig. 1 *a*. — Courbes courant-tension potentiostatiques relatives à une électrode à disque tournant à 1800 t.mn^{-1}. Titane d'origine Johnson-Matthey, Ø = 3 mm; concentration en HF : 10^{-2} N; volume de l'électrolyte : 300 cm^3; température : 28°C; durée d'un tracé : 2 h.

Fig. 1 *b*. — Variation du courant avec la vitesse de rotation du disque dans le repère ($\Omega^{-1/2}$, I^{-1}). Mêmes conditions expérimentales que la figure 1 *a*.

sentation linéaire. Or, dans ce repère, il s'avère que pour tout potentiel du domaine d'activité, nos point expérimentaux I (Ω) s'alignent à mieux que 3 % : la figure 1 *b* en donne un exemple pour trois tensions notées 1, 2, 3 sur la figure 1 *a* et les valeurs respectives de I_k et $I_d . \Omega^{-1/2}$ sont indiquées pour chaque droite. La cinétique de dissolution est donc une cinétique mixte, relative à une réaction du premier ordre. Signalons qu'aux tensions 1 et 2, l'oxygène dissous a une influence notable, aussi n'avons-nous indiqué le courant que pour les vitesses de rotation inférieures à 14 000 t.mn^{-1}.

L'influence de la température sur le courant nous a permis de confirmer la nature des deux processus impliqués dans la vitesse de dissolution : diffusion et réaction électrochimique. Pour plusieurs tensions du domaine d'activité, nous avons relevé à différentes températures comprises entre 18 et 58°C la variation du courant avec la vitesse de rotation du disque. Il s'avère, en conservant le repère précédent, que pour une tension et une température données les points I(Ω) se placent toujours sur une droite;

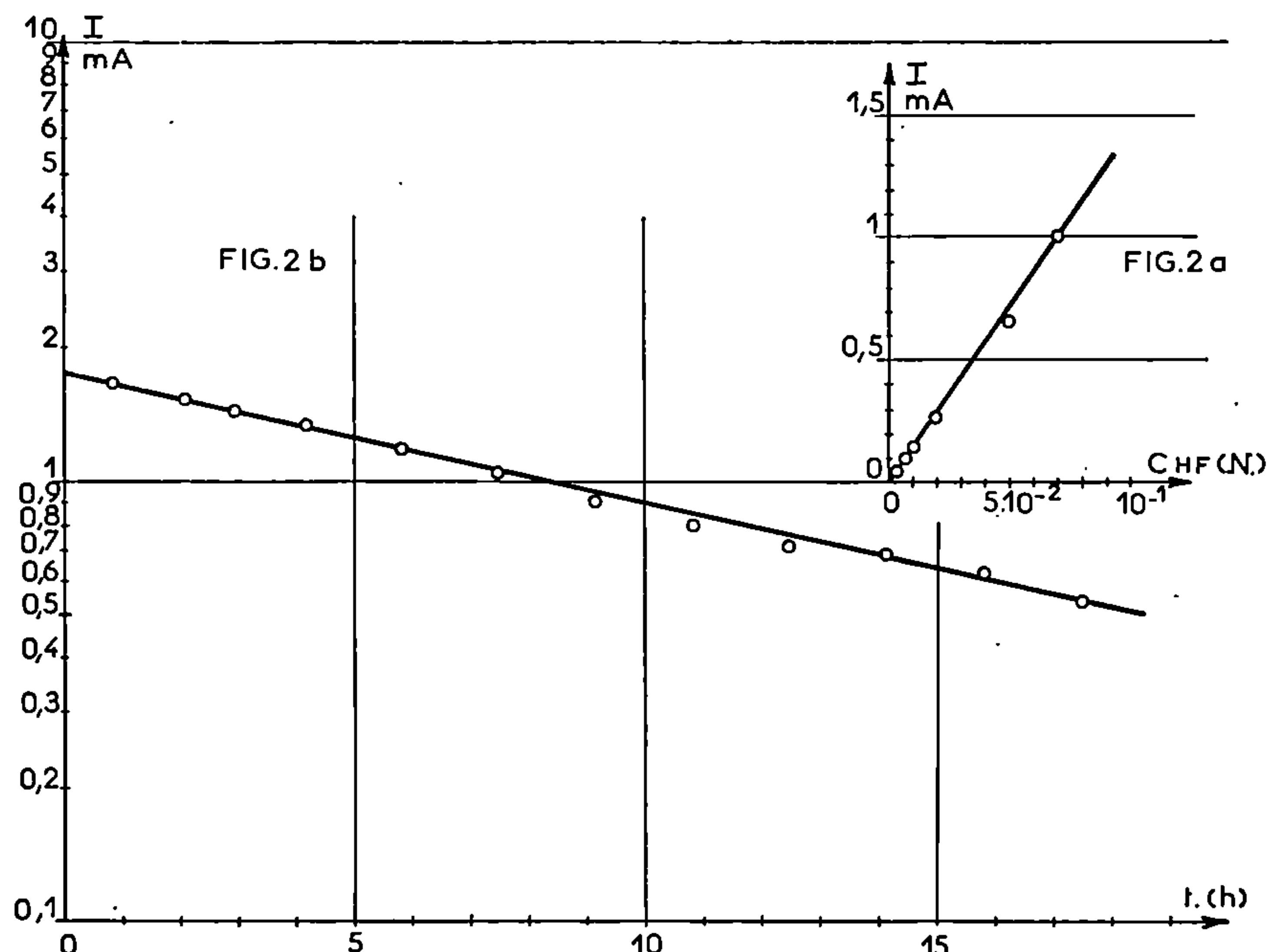


Fig. 2 *a*. — Variation du courant en fonction de la concentration en acide fluorhydrique pour la tension (3). Mêmes conditions expérimentales que la figure 1.

Fig. 2 *b*. — Décroissance du courant avec le temps pour une solution non renouvelée [tension 3]. Les conditions expérimentales diffèrent des précédentes par le volume de l'électrolyte (180 cm^3) et par la géométrie de l'électrode (la surface utile comprend le disque et la surface latérale du cylindre sur 26 mm de hauteur).

par conséquent, l'équation (1) reste valable. Nous avons déterminé I_k et $I_d.\Omega^{-1/2}$ aux différentes températures ; ils suivent la loi d'Arrhénius et les valeurs des énergies d'activation associées sont en accord avec les indications données dans la littérature pour une diffusion et pour la dissolution anodique d'un métal passant en solution sous forme de complexe. Par exemple, pour la tension notée 2 sur la figure 1 *a*, les valeurs de ces deux énergies sont voisines de 3 et 9 kcal.$mole^{-1}$ respectivement.

Il reste à préciser l'espèce impliquée dans cette cinétique mixte. Nous avons observé une proportionnalité du courant à la concentration en acide fluorhydrique pour toute tension du domaine d'activité; la figure 2*a* en

donne un exemple. La dissolution comporte donc une réaction du premier ordre par rapport à une espèce fluorée dont la concentration est proportionnelle à celle de l'acide fluorhydrique. Si cette réaction est celle impliquée dans l'équation (1), la diffusion de l'espèce fluorée doit entraîner une consommation d'acide fluorhydrique se traduisant par une décroissance exponentielle du courant avec le temps lorsque la solution n'est pas renouvelée : nous l'avons effectivement observée (*fig.* 2*b*). Et cette décroissance, relevée expérimentalement, ne peut avoir d'autre origine car la constante de proportionnalité du courant à la concentration reste la même que pour la solution neuve. La consommation d'acide fluorhydrique peut s'interpréter par la formation d'un complexe fluoré du titane, ce qui est en accord avec la faible valeur que nous avons trouvée pour l'énergie d'activation de la réaction électrochimique.

Ce travail constitue à notre connaissance le premier exemple quantitatif d'application de la théorie hydrodynamique à une cinétique mixte relative à une réaction du premier ordre. Par ailleurs, il fait ressortir la possibilité de modifier notablement les vitesses de dissolution et de passivation du titane par la seule variation des conditions hydrodynamiques.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) M. E. Straumanis et C. B. Gill, *J. Electrochem. Soc.*, 101, 1954, p. 10.
(2) L. P. Zhilina, *J. App. Chem. U. S. S. R.*, 33, 1960, p. 2490.
(3) A. Caprani, I. Epelboin et Ph. Morel, Communication au 20e *C.I.T.C.E.*, Strasbourg, 1969, résumés détaillés, p. 206.
(4) M. Daguenet, *Thèse*, Paris, 1965; *Publ. scient. et techn. Min. Air*, 1969, no 453.
(5) V. G. Levitch, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice Hall Inc., 1962.

(*Physique des Liquides*
et Électrochimie,
Groupe de Recherche du C. N. R. S.
associé à la Faculté des Sciences,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

MAGNÉTOCHIMIE. — *Propriétés magnétiques de quelques nouveaux complexes du tétracyanoquinodiméthane.* Note (*) de MM. **Paul Dupuis, Serge Flandrois** et **Jean Néel**, transmise par M. Adolphe Pacault.

On décrit les variations thermiques de la susceptibilité magnétique de dérivés salins organiques du tétracyanoquinodiméthane.

Le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ) forme, avec les cations organiques, deux séries de dérivés salins qui sont connus pour leurs propriétés remarquables à l'état solide : les sels simples de formule M^+TCNQ^- et les sels complexes $[M^+TCNQ^-](TCNQ)_n$ avec $n = 1$ ou 0,5 [(1), (2), (3)].

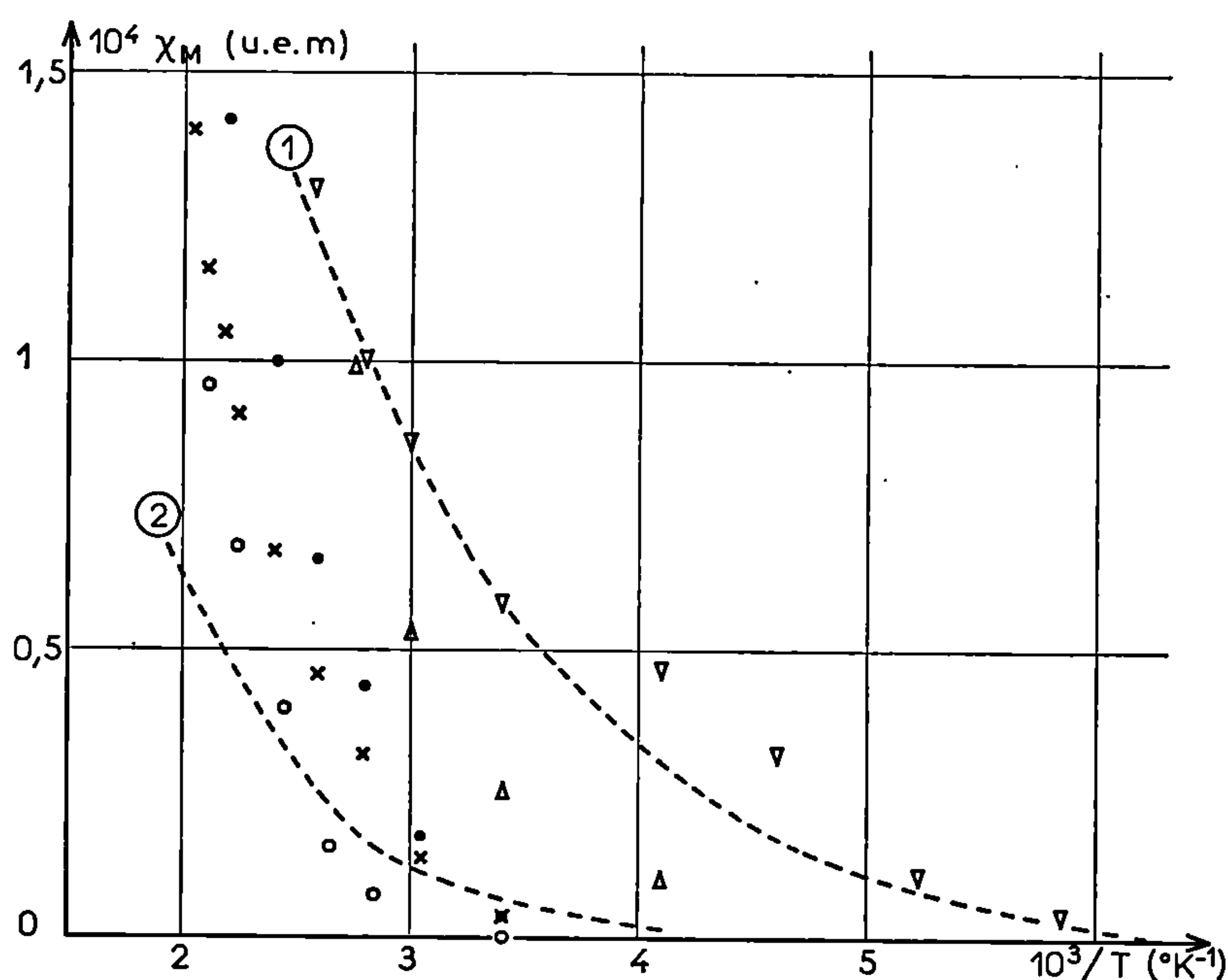


Fig. 1. — Sels simples

[le chiffre ( ) indique la valeur de la correction diamagnétique en -10^{-4} u.é.m./mole].

- ● Diméthyl-1.2-N-méthylbenzimidazolium (2,09);
- ○ N-méthyl-O-phénantrolinium (2,32);
- × Méthyl-1-N-méthylbenzimidazolium (1,97);
- △ N-méthylbenzothiazolium (1,76);
- ▽ Diéthylcyclohexylammonium (1,68);
- - - - - Courbes théoriques : (1) J = 0,11 eV; (2) J = 0,16 eV.

Résultats expérimentaux. — Les susceptibilités magnétiques d'échantillons polycristallins et leur variation thermique entre 77°K et leur température de décomposition ont été mesurées par la méthode de Faraday (4).

Au diamagnétisme inhérent à toute substance se superpose ici un paramagnétisme dont la valeur est obtenue en retranchant la contribution diamagnétique ([5]) de la valeur expérimentale.

Sels simples : M^+TCNQ^-. — Ils présentent, à une exception près ([6]), un paramagnétisme faible à température ambiante, qui augmente ensuite jusqu'à la température de décomposition (*fig.* 1). Ce paramagnétisme est dû vraisemblablement, comme l'indique Kepler, à un état triplet situé au-dessus de l'état fondamental singulet.

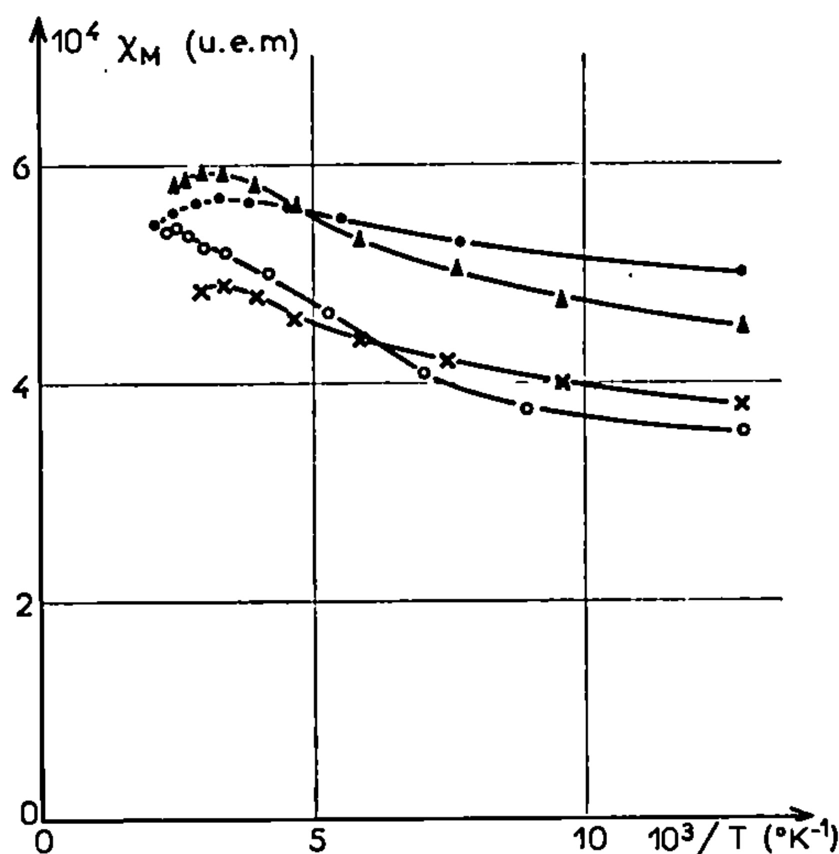


Fig. 2.

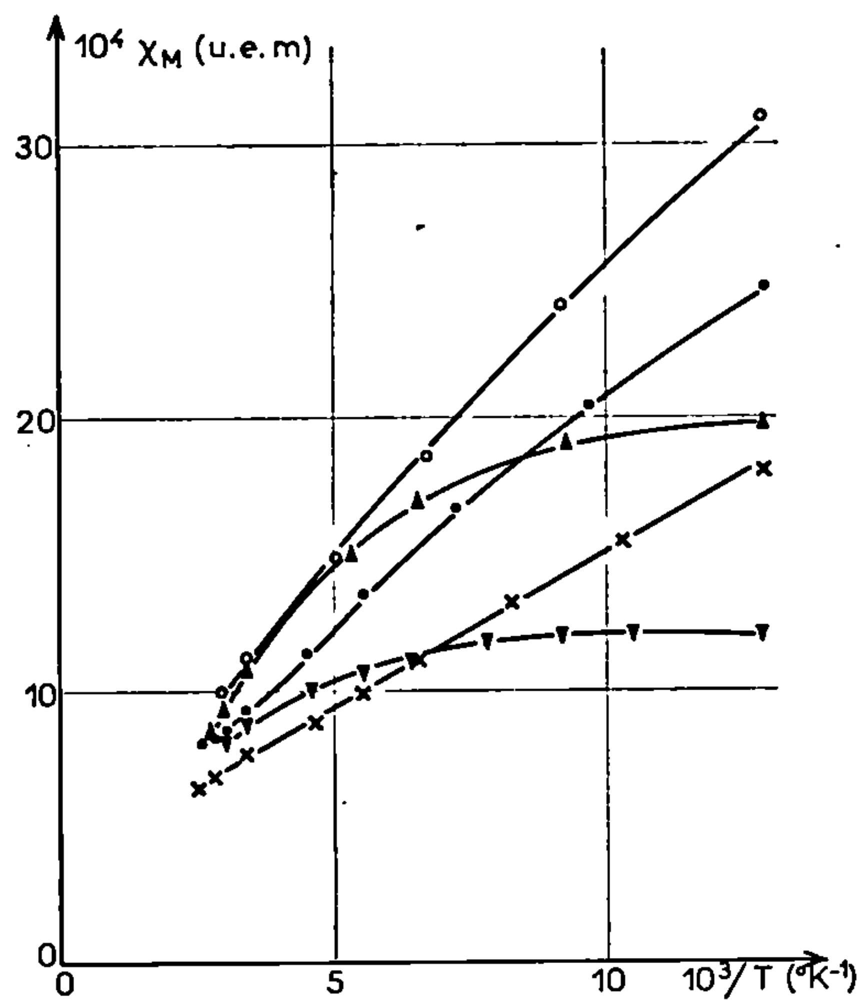


Fig. 3.

Fig. 2. — Sels complexes (groupe I)

● Acridinium (3,25);
○ Diméthyl-1.2-N-méthylbenzimidazolium (3,10);
× N-méthyl-O-phénantrolinium (3,32);
△ Méthyl-2-N-méthyl benzothiazolium (3,10).

Fig. 3. — Sels complexes (groupe II).

● N-éthylquinoléinium (3,12);
○ Méthyl-2-N-éthylquinoléinium (3,24);
× Méthyldiéthylcyclohexylammonium (3,36);
△ Méthyl-2-N-éthylbenzothiazolium (3,22);
▽ Méthyl-1-N-éthylbenzimidazolium (3,11).

Sels complexes : $[M^+(TCNQ)^-]\,(TCNQ)_n$. — *a. Sels* 1-2 ($n = 1$) *: groupe I* (*fig.* 2) : Ce groupe se caractérise par un paramagnétisme qui varie peu avec la température. Selon Kepler ([1]), il s'agirait d'un paramagnétisme de Pauli. Cette hypothèse est corroborée par le fait que tous ces sels présentent une résistivité faible : $0{,}3 < \rho < 1{,}7\ \Omega.\mathrm{cm}$, avec une énergie d'activation associée $0{,}03 < E < 0{,}07$ eV.

b. Les autres sels complexes étudiés ont des susceptibilités paramagnétiques qui, compte tenu de leurs variations thermiques, semblent résulter de la superposition de plusieurs termes. En plus des deux types de paramagnétisme précédemment évoqués peut s'ajouter un terme de Curie.

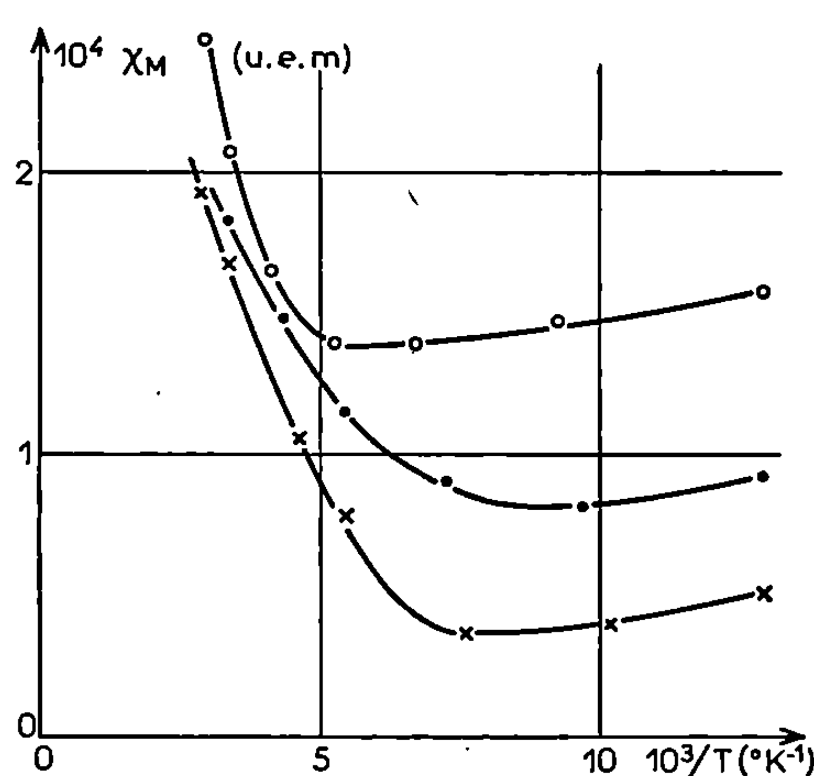


Fig. 4.

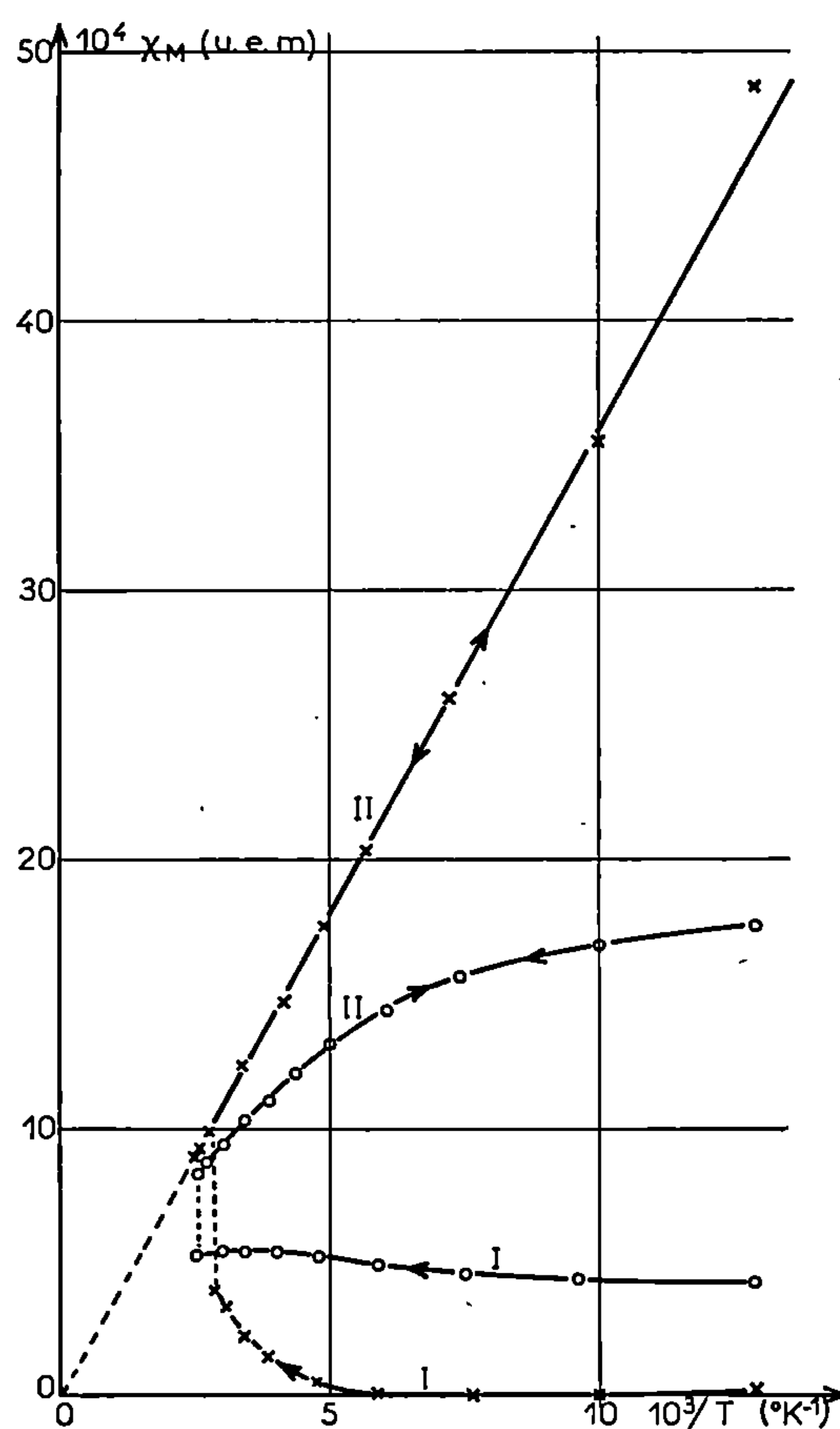


Fig. 5.

Fig. 4. — Sels complexes (groupe III).

● N-méthylquinoléinium (2,50);

○ Méthyl-1-N-méthylbenzimidazolium (2,52);

× N-méthylbenzothiazolium (2,54).

Fig. 5.

○ N-méthyl-O-phénantrolinium $(TCNQ)_2$ (3,32);

× Diéthylcyclohexylammonium $(TCNQ)_2$ (3,24).

Les flèches indiquent le sens des variations thermiques.

Sans l'apport de résultats expérimentaux complémentaires, le paramétrage des courbes s'avère donc aléatoire et nous y avons renoncé.

La figure 3 représente les variations thermiques de la susceptibilité de sels complexes $n = 1$ (groupe II); par ailleurs, ce groupe possède des propriétés électriques très variables : $1,6 < \rho < 2\,400\ \Omega.\text{cm}$ avec $0,03 < E < 0,28$ eV.

La figure 4 illustre le comportement de la susceptibilité de sels complexes $n = 0,5$ (groupe III) : paramagnétisme faible présentant un minimum. Ils se distinguent ainsi des sels du groupe I, alors que leurs propriétés électriques sont voisines : $0,7 < \rho < 2,5\ \Omega.\text{cm}$ et $E \sim 0,06$ eV. Il apparaît donc que la corrélation entre les propriétés électriques et magnétiques n'est pas aussi nette que l'a suggéré Kepler.

Par ailleurs, il est possible par voie thermique de passer d'un type de comportement magnétique à un autre, ce que nous avons observé dans le cas de deux sels complexes (*fig.* 5). La susceptibilité paramagnétique de ces sels évolue d'abord suivant la courbe I. A partir d'une certaine température (de l'ordre de 100°C), χ_M augmente brutalement et sa variation thermique devient très différente (courbe II). Ce phénomène, qui semble irréversible, s'accompagne d'une forte augmentation de la résistivité et une étude préliminaire aux rayons X semble montrer un léger changement de structure cristalline.

(*) Séance du 3 novembre 1969.

(1) R. G. Kepler, *J. Chem. Phys.*, 39, 1963, p. 3528.

(2) Z. G. Soos et R. C. Hughes, *J. Chem. Phys.*, 46, 1967, p. 253.

(3) P. Dupuis et J. Néel, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 688 et 777.

(4) A. Pacault, A. Vankerckhoven, J. Hoarau et J. Joussot-Dubien, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 470; A. Pacault, J. Duchêne et J. Baudet, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 3641.

(5) Évaluation du diamagnétisme :

a. TCNQ : valeur expérimentale $\chi_M = -(100 \pm 1).10^{-6}$ u.é.m./mole. Cette valeur correspondrait à une certaine délocalisation électronique : la systématique de Pascal donne $\chi_M = -104.10^{-6}$ u.é.m. dans l'hypothèse d'une délocalisation totale et et $\chi_M = -81.10^{-6}$ u.é.m. en considérant toutes les liaisons doubles (valeur adoptée par Képler).

b. Cations associés : la susceptibilité des cations organiques associés à $TCNQ^-$ a été mesurée sur des iodures M^+I^-. Les valeurs expérimentales que nous avons obtenues sont voisines de celles calculées par la systématique, à l'exception cependant des cations contenant le noyau imidazole.

(6) Le sel simple $[\text{N-méthylphénazinium}]^+(TCNQ)^-$ se distingue nettement des autres sels simples : il présente un paramagnétisme plus important dont la variation thermique est différente. Il serait à rapprocher du sel complexe méthyldiéthylcyclohexylammonium (*fig.* 3). Dans les deux cas le paramagnétisme serait de la forme $\chi = (C/T) + \chi_0$, l'existence d'un terme constant χ_0 étant en accord avec la conductivité élevée de ces deux sels ($\rho \sim 0,5\ \Omega.\text{cm}$).

(Laboratoire de Chimie organique industrielle, E.N.S.I.C., 1, *rue Grandville, 54-Nancy, Meurthe-et-Moselle* et *Centre de Recherches Paul Pascal Domaine Universitaire, 33-Talence, Gironde.)*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude par résonance magnétique nucléaire des mouvements de la chaîne principale du polystyrolène atactique en solution.* Note (*) de Mmes Claude Noël, Nicole Platzer et M. Alain Lety, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude par résonance magnétique nucléaire de l'évolution en fonction de la température de la largeur de raie à mi-hauteur du proton tertiaire α d'un échantillon de polystyrolène β, β-dideutérié en solution dans l'hexachlorobutadiène révèle une singularité entre 25 et 45°C. Cette singularité correspond à une augmentation de la mobilité de la chaîne principale dont on discute la signification.

Différents auteurs ont observé sur des solutions de polystyrolène (1) et de divers composés vinylaromatiques (2) un changement de forme des chaînes avec l'élévation de la température. Des mesures de la largeur des signaux de résonance magnétique nucléaire des protons du cycle aromatique ont montré que cette transition conformationnelle s'accompagnait d'une

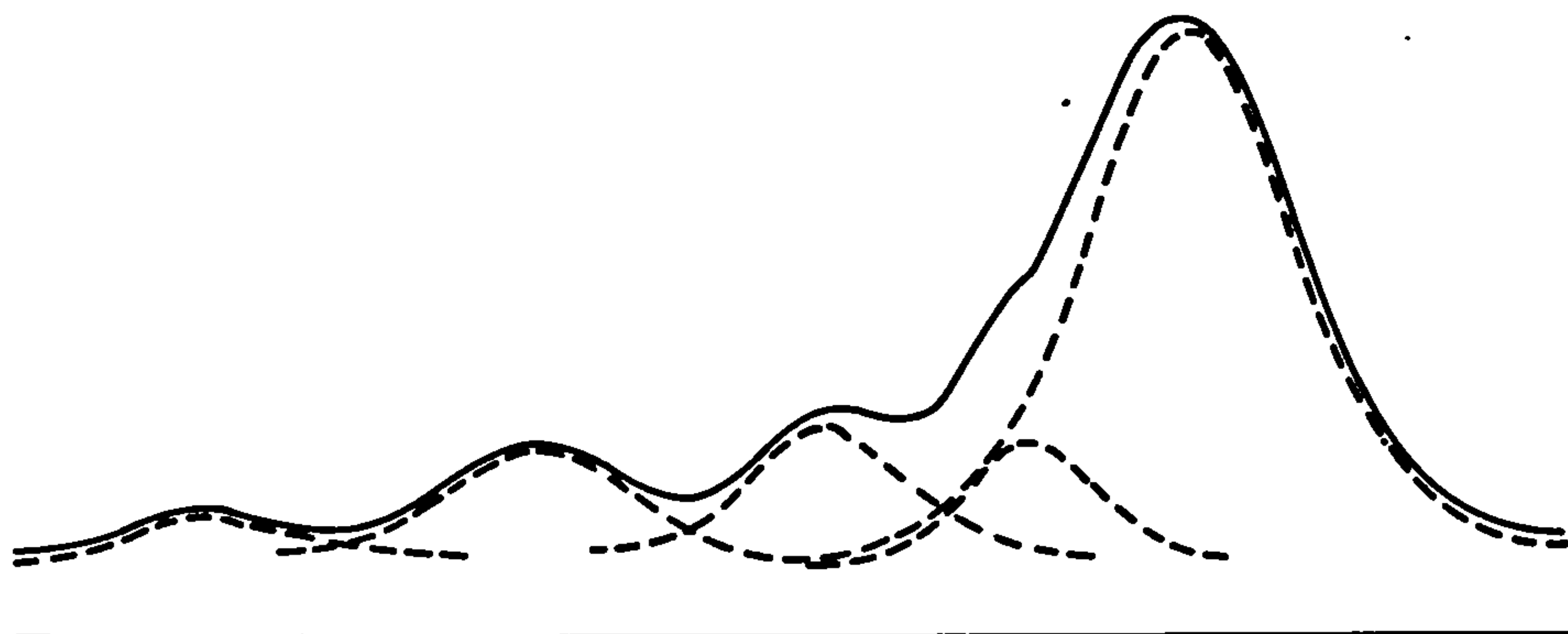


Fig. 1. — Décomposition du massif dû aux —CH— aliphatiques.

variation de la fréquence des mouvements des noyaux aromatiques (3). Dans un précédent travail l'un des auteurs (4) avait formulé l'hypothèse qu'une telle modification de la mobilité des noyaux pouvait être associée, soit au passage d'une conformation stable à une autre conformation d'énergie voisine, soit à une déformation de moindre importance de la chaîne principale s'il n'existe qu'une forme stable ou si l'écart énergétique entre deux positions probables est trop important. En ce qui concerne le polystyrolène le calcul des énergies conformationnelles effectué au laboratoire par S. Gorin (5) a montré qu'il existe deux minimums d'énergie pour les conformations tg^+ et g^-t et que le passage de l'une à l'autre de ces formes stables est possible et nécessite seulement 3 kcal. Dans ce cas, le changement brutal de la mobilité des noyaux phényliques qui se manifeste vers 55-70°C et vers 42-55°C respectivement pour des échantillons de

polystyrolène atactique et isotactique en solution dans l'hexachlorobutadiène doit s'accompagner d'une modification importante de la chaîne principale. Afin de vérifier cette interprétation nous avons enregistré les spectres d'un échantillon de polystyrolène atactique β, β-dideutérié en solution dans l'hexachlorobutadiène entre 10 et 98° sur un appareil Varian A 60 et entre 30 et 105° sur un appareil Varian HA 100. Le spectre enregistré dans les meilleurs conditions de résolution (105°, 100 MHz) présente pour les protons aliphatiques un massif complexe (⁰) sur lequel peuvent être distingués cinq maximums (*fig.* 1). Le recouvrement partiel des bandes rend impossible la mesure directe de la largeur à mi-hauteur des signaux.

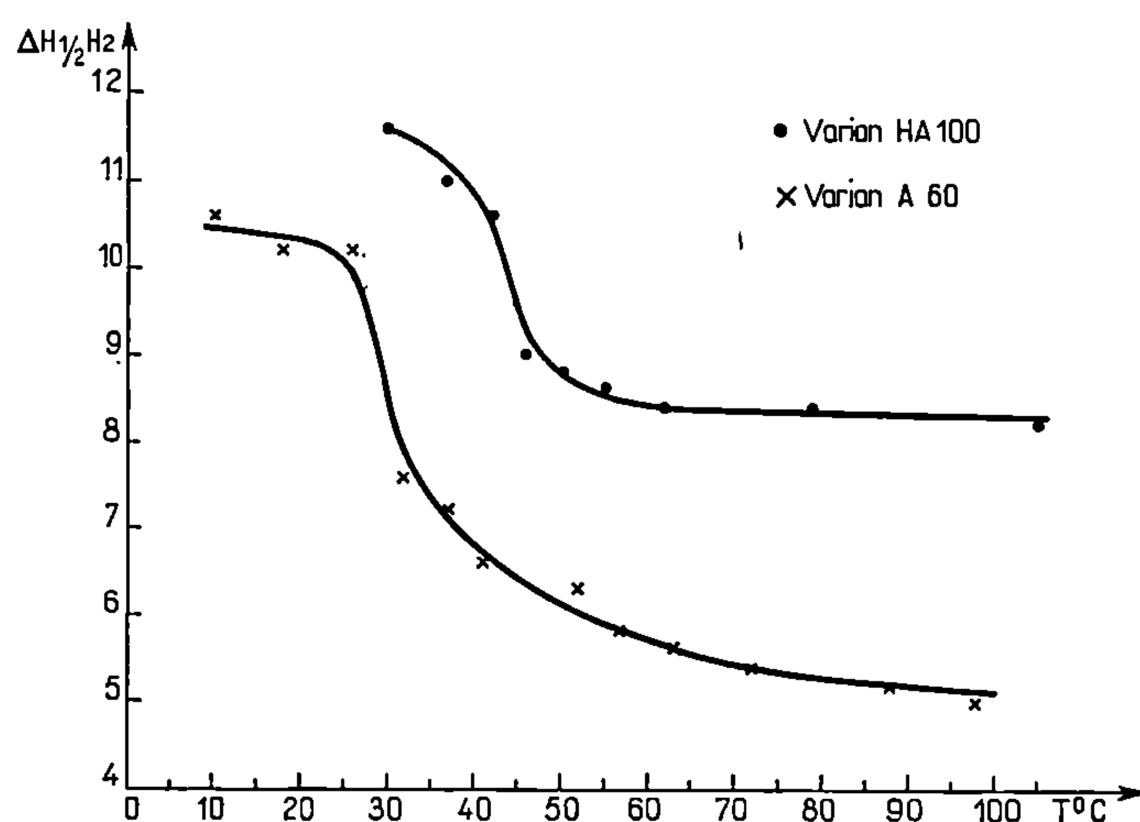


Fig. 2. — Largeur de raie à mi-hauteur des —CH—aliphatiques en fonction de la température.

Nous avons donc procédé à une analyse du spectre à l'aide d'un déconvolueur « Dupont De Nemours » 310 suivant la technique décrite dans un précédent Mémoire ([4]). La décomposition du massif complexe a été faite en cinq bandes élémentaires (*fig.* 1) dont les contributions à l'intensité du signal total sont respectivement 4, 13, 13, 8 et 62 %. Le signal le plus intense a été retenu pour étudier l'évolution en fonction de la température de la largeur de raie à mi-hauteur du proton tertiaire (α) de la chaîne principale. En effet, ce pic est le dernier du massif et présente, par suite, un côté pratiquement pur diminuant les possibilités d'erreur au cours de la déconvolution des spectres. La figure 2 représente les résultats des mesures déduction faite de la largeur à mi-hauteur du signal du tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. Quand la température s'élève nous observons nettement une brusque diminution de la largeur des signaux entre 25 et 45°. Il est à noter que le changement de largeur de raie se produit pour la chaîne principale dans un domaine de température légèrement inférieur à celui (50-70°) qui correspond à la transition observée pour les protons

du cycle aromatique ([4]). L'existence de ces deux domaines de températures différents semble confirmer l'hypothèse formulée précédemment. Entre 30 et 45°C l'augmentation de la mobilité de la chaîne principale serait due à une transition conformationnelle du type $tg^{+} \rightleftharpoons g^{-}t$ qui entraînerait une liberté de mouvement plus grande des noyaux phényliques.

(*) Séance du 29 septembre 1969.

([1]) C. REISS et H. BENOIT, *Comptes rendus*, 253, 1961, p. 268; C. REISS, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 1299 et 1307.

([2]) V. YE ESKIN et I. N. SERDYUK, *Vysokomol. soyed*, 8, n° 7, 1966, p. 1316 et A 9, n° 11, 1967, p. 2431; LECHOSLAW A. UTRACKI et R. SIMHA, *Die Makromolekulare Chemie*, 117, 1968, p. 94.

([3]) K. J. LIU et R. ULLMAN, *Polymer*, 6, 1965, p. 100; G. WEILL et R. REEB, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 21.

([4]) C. NOËL, N. PLATZER, L. MONNERIE et J.-J. BASSELIER, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

([5]) S. GORIN, *J. Chim. Phys.* (à paraître).

([6]) A. L. SEGRE, P. FERRUTI, E. TOJA et F. DANUSSO, *Macromolecules*, 2, n° 1, 1969, p. 35.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire, associé au C. N. R. S., École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude de la transformation cristalline stilbite-métastilbite.* Note (*) de Mme **Marie-Hélène Simonot-Grange**, MM. **André Cointot** et **Michel Lallemant**, présentée par M. Georges Champetier.

La transformation cristalline stilbite-métastilbite a été suivie au cours de la déshydratation et de la réhydratation isobare par diffractométrie X. La mise en place du réseau de la métastilbite a lieu progressivement entre les degrés d'hydratation 6 et 4,5 H_2O. Les paramètres cristallins ont été calculés à partir des diagrammes de poudre. Cette transformation fait partie du type des réactions orientées.

Notre étude a été effectuée à l'aide d'un échantillon de stilbite naturelle de formule brute très proche de celle d'un échantillon idéal, c'est-à-dire $CaAl_2Si_7O_{18}, 7H_2O$. Cet aluminosilicate appartient au système monoclinique de groupe spacial probable C $2/m$ [1]. Il est possible de définir une maille pseudo-orthorhombique dont les paramètres sont

$$a_0 = 13,63 \text{ Å}, \quad b_0 = 18,17 \text{ Å}, \quad c_0 = 17,62 \text{ Å}, \quad \beta = 92^\circ, \quad Z = 8.$$

Des travaux antérieurs [[2], [3]] sur la déshydratation et la réhydratation ont permis de prévoir un changement de structure, avec contraction du réseau entre les taux d'hydratation 6 et 4,5 H_2O. Une étude systématique des évolutions de la structure cristalline liées à la déshydratation et à la réhydratation, a été effectuée par diffractométrie X dans une cellule chauffante permettant de maintenir une pression de vapeur d'eau constante [4]. Pour cela nous avons suivi l'évolution d'un certain nombre de raies du diffractogramme initial au cours de montées et de descentes de température isobare (20°C/h). L'analyse thermique différentielle couplée à la cellule de diffraction X a permis de relier les effets thermiques observés aux changements de structure.

TRANSFORMATION CRISTALLINE. — Dans le tableau sont portées les distances interréticulaires observées à partir des diagrammes de poudre ainsi que les intensités relatives et les indices *hkl* des plans pour différents degrés d'hydratation.

Nous constatons qu'au cours de la déshydratation :

— certaines raies de diffraction de la stilbite avant de disparaître se déplacent légèrement laissant prévoir une modification du réseau;

— entre les degrés d'hydratation 5,5H_2O et 4,5 H_2O de nouvelles raies apparaissent.

Nous avons essayé de déterminer les paramètres absolus de la maille pour les degrés d'hydratation 5,5 H_2O et 4H_2O.

Pour le degré d'hydratation 5,5 H_2O nous avons pu calculer les paramètres d'une maille orthorhombique $a_1 b_1 c_1$ en conservant pour chaque distance interréticulaire l'indexation *hkl* du plan initial. Les valeurs des paramètres de la maille sont : $a_1 = 13,44$ Å, $b_1 = 17,93$ Å, $c_1 = 18,91$ Å.

TABLEAU.

	7 H_2O.		6 H_2O.		5,5 H_2O.		4 H_2O.		3 H_2O.		
hkl stilbite.	$\frac{I}{I_0}$.	d_{obs}.	ΔI (*).	d_{obs}.	ΔI.	d_{obs}.	ΔI.	d_{obs}.	ΔI (**).	d_{obs}.	*hkl* méta-stilbite.
320	64	4,066	o	4,033	o	4,008	↘	4,008			
							↗	*3,938* (***)		*3,910*	*320*
$24\bar{2}$	4	3,490	o	3,487	o	3,469					
400	8	3,386	↘	3,405	↘	3,409					
					↗	3,360	↗	*3,353*		*3,346*	*204*
420	11	3,186	↘	3,188	↘	3,190					
					↗	3,160				*3,144*	*134*
							↗	*3,091*			*420*
060	53	3,027	o	3,019	o	2,989	↘	*2,979*		*2,979*	
							↗	*2,932*		*2,913*	*060*
$40\bar{4}$	15	2,774	↘	2,756	o	2,739	↘	*2,739*		*2,739*	*413*
500		2,714	o	2,707							

(*) Variation d'intensité des raies de diffraction par rapport à l'intensité des raies de la phase précédente.

(**) En cours d'amorphisation aux rayons X.

(***) Les valeurs notées en italique correspondent à la structure de la métastilbite.

Remarquons qu'à ce stade de la transformation il y a dilatation de la maille.

Pour le degré d'hydratation $4H_2O$ nous avons pu calculer les paramètres d'une maille orthorhombique *abc* en prenant pour chaque nouvelle raie l'indexation de la raie la plus proche du réseau initial qui disparaît; nous avons : $a = 13{,}21$ Å, $b = 17{,}59$ Å, $c = 15{,}57$ Å. Notons que le passage du réseau orthorhombique $a_1 b_1 c_1$ au réseau orthorhombique *abc* s'effectue par contraction continue de la maille $a_1 b_1 c_1$ surtout sensible suivant l'axe *c* (contraction de l'ordre de 20 %). Cette contraction a pour conséquence le départ de la molécule d'eau comprise entre les degrés d'hydratation 5,5 et $4{,}5H_2O$.

Dans le domaine $4{,}5H_2O$-anhydre le réseau orthorhombique *abc* est stable; il y a toutefois contraction de cette maille avec diminution d'intensité des raies du diffractogramme, au cours de la déshydratation. Pour le degré d'hydratation $3H_2O$ les valeurs des paramètres absolus de la maille deviennent : $a = 13{,}12$ Å, $b = 17{,}48$ Å, $c = 15{,}56$ Å.

Par analogie avec la transformation heulandite-métaheulandite ([5]), nous avons désigné par métastilbite la phase orthorhombique *abc* dont les distances interréticulaires et les intensités relatives ont été déterminées de manière plus précise dans un travail antérieur ([3]).

Par réhydratation maximale, trois cas sont à envisager :

— Si le produit n'est pas déshydraté au-delà de $3H_2O$ on retrouve la structure primitive de la stilbite;

— Si le produit est déshydraté à un taux compris entre $3H_2O$ et $2H_2O$ on retrouve un spectre de diffraction des rayons X intermédiaire entre celui de la stilbite et celui de la métastilbite;

— Si le produit est déshydraté au-delà de $2H_2O$ on retrouve le réseau de la métastilbite ([3]).

CARACTÈRE DE LA TRANSFORMATION STILBITE-MÉTASTILBITE. — Comme dans le cas de la heulandite le passage stilbite-métastilbite peut être condidéré comme une réaction orientée. En effet, cette transformation est caractérisée par les faits suivants :

— C'est une réaction en phase solide avec départ de molécules d'eau;

— Il existe un certain nombre de relations entre la phase initiale et la phase finale :

— le réseau initial pseudo-orthorhombique se transforme en un réseau orthorhombique,

— les principaux plans de la phase initiale se conservent,

— les paramètres absolus de la maille du réseau final sont peu différents des paramètres absolus de la maille du réseau initial, on constate une légère contraction de la maille,

— le mécanisme d'une telle réaction n'a pas été déterminé de manière précise. Les premiers résultats de travaux en cours laissent cependant prévoir que le départ de la molécule d'eau comprise entre les degrés d'hydratation 5,5 et $4{,}5H_2O$ est consécutif à la mise en place du réseau cristallin de la métastilbite.

CONCLUSION. — Cette étude, ainsi que des travaux antérieurs sur la déshydratation et la réhydratation effectués par A. T. G. et A. T.D. [([2]), ([3])] permet de mettre en évidence différentes propriétés de l'eau contenue dans cette zéolithe naturelle :

— Dans le domaine $7\text{-}6H_2O$, la déshydratation et la réhydratation du cristal entraînent une légère modification de la structure. Aucun effet thermique n'est décelable par A.T.D. Les échanges entre la phase gazeuse et l'adsorbant sont parfaitement réversibles.

— Dans le domaine $6\text{-}3H_2O$, au départ et à la réintégration des trois moles d'eau sont liés un changement de structure et des effets thermiques réversibles. Les échanges entre la phase gazeuse et l'adsorbant sont encore parfaitement réversibles.

— Au-delà de $3H_2O$ le départ de l'eau entraîne la mise en place définitive du réseau de la métastilbite.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

([1]) J. SEKANINA et J. WYART, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 59, 1936, p. 377.
([2]) M. H. GRANGE, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 3277.
([3]) M. H, SIMONOT-GRANGE, A. COINTOT et J. CRUCHAUDET, *Comptes rendus*, 267, Série C, 1968, p. 1300.
([4]) P. BARRET, N. GÉRARD et Mme G. WATELLE-MARION, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 8, 1968, p. 3172.
([5]) M. H. SIMONOT-GRANGE, Mme G. WATELLE-MARION et A. COINTOT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2747.

(Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, 6, boulevard Gabriel, 21-Dijon, Côte-d'Or.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Sur le dosage par diffraction de rayons X de la forme* α UO_3 *dans les mélanges complexes des oxydes de la famille du* β UO_3. Note (*) de MM. **Jacques Nicolas-Jarleton** et **Charles Legrand**, transmise par M. Jean-Jacques Trillat.

Au cours des réactions conduisant à l'uranium métal, la réactivité de la phase intermédiaire UO_2 dépend de la teneur du trioxyde d'uranium en α UO_3. Une méthode de dosage par diffraction de rayons X de cet oxyde a été élaborée, qui permet de le doser jusqu'à une teneur de 1,5 %.

L'un des procédés d'obtention de l'uranium métal s'appuie sur l'action d'une solution ammoniacale de concentration convenable sur la solution purifiée de nitrate d'uranyle; la décomposition thermique de l'uranate d'ammonium obtenu, conduit à des oxydes de la famille UO_3 qui, par réduction-fluoruration, donnent alors par magnésiothermie l'uranium métallique avec l'UO_2 et l'UF_4 comme produits intermédiaires. Les travaux de Deane ([1]) poursuivis par W. J. Wheeler, R. M. Dell et E. Watt ([2]), ont montré la complexité du précipité désigné par le terme global d'uranate d'ammonium; le trioxyde d'uranium ne correspondant pas non plus à une phase cristalline unique : les phases diversement colorées qui le composent montrent l'existence du β UO_3 (0,5-0,6 H_2O) dont la proportion varie de 75 % lors de la mise en route de la fabrication, à 95-98 % en marche continue, celle d'uranate d'ammonium qui atteint 5 % au démarrage de la fabrication, et celle de UO_3 amorphe avec une teneur inférieure à 1 %.

Enfin une phase séparée manuellement est constituée de « Sandwiches » formés d'une couche centrale vert brun, enrobée de couches superficielles minces de couleur orange. Cette dernière phase varie de 20 % depuis le commencement de la réaction à 8 à 2 % en marche continue. Nous avons identifié la partie centrale de ces « Sandwiches » comme étant l'α UO_3; son enrobage est constitué de β UO_3.

La variété α UO_3 a été initialement étudiée par Zachariensen ([3]) et décrite comme rhomboédrique; ultérieurement, B. O. Loopstra et E. H. Cordfunk ([4]) ont montré l'existence d'une forme hexagonale de paramètres : $a = 3{,}961$ Å, $c = 4{,}166$ Å; la forme orthorhombique de paramètres très proches paraissant correspondre à $UO_{2,92}$·oxyde étudié par H. Landpersky, Imrisova, L. Sedlakova et Z. Urbanec ([5]).

Nous avons obtenu des échantillons α UO_3 et $UO_{2,92}$ en utilisant les modes de préparation indiqués par les auteurs. La comparaison des diagrammes fournis par les « Sandwiches » brun vert avec ceux caractéristiques des oxydes témoins permet d'affirmer qu'il s'agit de la phase α UO_3 hexagonale ([6]).

Par ailleurs, nos observations ont montré que la réactivité de la phase intermédiaire UO_2 *dépendait entre autres paramètres de la quantité d'*α UO_3 (H) *présente dans le* β UO_3 (0,5-0,6 H_2O) [7].

Aussi avons nous élaboré une méthode de détermination quantitative de l'α UO_3(H) dans le β UO_3 complexe, au moyen de la diffraction de rayons X. Nous avons appliqué la méthode de l'étalon interne [8] en utilisant UO_2 qui présente les avantages suivants : ses réflexions caractéristiques sans interférence avec celles de l'échantillon sont assez proches angulairement de celles de l'α UO_3(H); son coefficient d'absorption pour la radiation Cu K_α employée est très voisin de ceux de α UO_3(H) et β UO_3.

TABLEAU I.

α UO_3(H).		β UO_3(0,5-0,6) H_2O	Étalon interne UO_2.		
(*hkl*).	θ°.	θ°.	(*hkl*).	θ°.	Observations.
(001)	10,69	....	....	.....	Détection d'α UO_3(H). Raie intense
		14,12			
(100)	13,03	13,06.....	....	.....	Superposition : raies inutilisables
			(111)	14,14	Raies trop proches : inutilisables
		14,51.....	....	.....	
			(200)	16,38	*Couple de raies à retenir*
(101)	16,99	....	....	.....	
(002)	21,80				
(110)	22,92	....	....	.....	Superposition partielle
		23,22.....	....	.....	
			(220)	23,50	Raies inutilisables
(111)	25,60	....	....	.....	*Couple de raies à retenir*
			(311)	27,88	

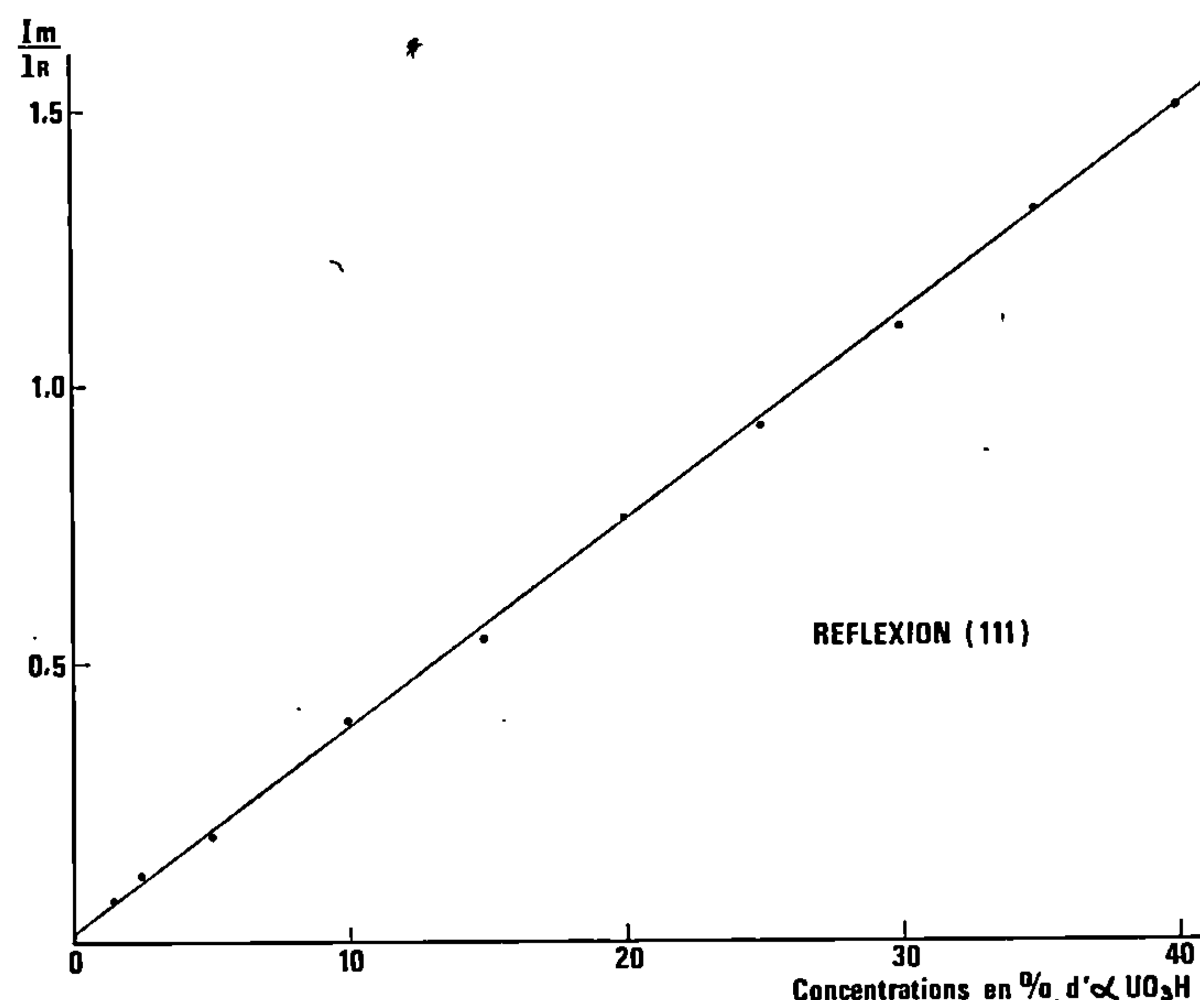
Le tableau I, où θ représente l'angle de diffraction de la raie considérée permet les conclusions suivantes :

1° La raie (001) de α UO_3(H) intense est utilisée pour détecter sa présence.

2° On peut retenir pour les dosages :

— soit la combinaison des deux raies (101) de α UO_3(H) et (200) de UO_2, soit celle de (111) de α UO_3 et (311) de UO_2.

Aux mélanges étalons réalisés par l'addition d'α UO_3(H) à un β UO_3 (0,5-0,6) H_2O exempt d'α UO_3 dans des proportions variant de 1,5 à 40 %, on ajoute 20 % d'étalon interne UO_2. L'homogénéité et le broyage sont manuels afin d'éviter des transformations structurales; on a vérifié l'absence d'orientation sélective. L'étalon interne UO_2 doit être stœchiométrique et ne montrer aucune raie parasite liée à une réoxydation. La figure reproduit la droite d'étalonnage obtenue avec le couple de raies (111) d'α UO_3 et (311) d'UO_2 : en ordonnées, on a porté le rapport i_m/i_r des intensités correspondantes à ces deux raies. Trois échantillons synthétiques



avec 5, 15 et 30 % d'α UO_3(H) ont permis de calculer les écarts types σ et les erreurs quadratiques moyennes σ' pour la réflexion (111) de l'α UO_3(H).

TABLEAU II.

% α UO_3.	5.	15.	30.
σ	0,15	0,18	0,24
σ' (%)	2,7	1,2	0,85

Avec une limite de sensibilité de l'ordre de 1,5 % on possède une méthode rapide de contrôle de la qualité du trioxyde d'uranium, phase intermédiaire dans l'élaboration de l'UO_2 frittable ou de l'uranium métallique.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) DEANE, *J. Inorg. Nucl., Chem.*, 24, 1962, p. 238.
(2) W. J. WHEELER, R. M. DELL et E. WATT, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, n° 11.
(3) ZACHARIENSEN, *Acta Cristallogr.*, 1, 1948, p. 265..
(4) B. O. LOOPSTRA et E. H. CORDFUNKE, *Recueil Travaux Chim. Pays-Bas*, 85, (2), 1966, p. 135-142.
(5) H. LANDSPERSKY, I. IMRISOVA, L. SEDLAKOVA et Z. URBANEC, *C. R. Acad. Sc. Tchécoslovaque*, REZ-UJ-929/63, p. 1-19.
(6) Dénommé par la suite : α UO_3(H).
(7) Ces observations feront l'objet d'une publication ultérieure.
(8) A. GUINIER, *Théorie et Technique de Radio-Cristallographie*, Dunod, Paris, 1964.

(J. N.-J. : *C. E. A.*,
Centre du Bouchet,
B. P. n° 6, 91-*Ballancourt, Essonne;*
C. L. : *Laboratoire des Rayons X*,
C. N. R. S.,
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques tétraperoxomolybdates*. Note (*) de MM. **André Ménez, François Pétillon** et **Jacques E. Guerchais**, présentée par M. Georges Champetier.

Les vibrations du cycle $Mo\langle{}^{O}_{O}|$ dans les tétraperoxomolybdates se situent aux environs de 900, 840, 605 et 555 cm^{-1}. Les vibrations de déformation du groupement NH_3 d'une part, et métal-azote d'autre part, à 444 cm^{-1} dans le sel $[Zn(NH_3)_4]Mo(O—O)_4$ et à 327 cm^{-1} dans le sel $[Ni(NH_3)_6]Mo(O—O)_4$ sont caractéristiques d'un entourage tétraédrique du zinc et octaédrique du nickel. Le diagramme de poudre du sel $[Ni(NH_3)_6]Mo(O—O)_4$ s'indexe dans le système quadratique avec les paramètres $a = 7{,}72$ Å et $c = 6{,}25$ Å.

W. P. Griffith ([1]) a attribué la bande d'absorption infrarouge située à 845 cm^{-1} dans le sel $K_2[Mo(O—O)_4]$ à la vibration valence $\nu(O—O)$, mais l'existence d'une telle bande ne permet pas d'affirmer *a priori* la présence du cycle $Mo\langle{}^{O}_{O}|$ dans l'ion $[Mo(O—O)_4]^{-2}$. En réalité cet ion permolybdique est très instable à la température ordinaire. Pour permettre une étude plus complète, nous l'avons stabilisé par des cations du type $[Me(NH_3)_n]^{2+}$ avec Me = Zn(II), Cd(II) ou Ni(II), et $n = 4$ ou 6; l'examen des spectres infrarouges et les méthodes analytiques nous ont permis de préciser, en outre, la valeur de n ([2]) dans les composés isolés. Une étude structurale de R. Stomberg ([11]) sur le sel $[Zn(NH_3)_4]Mo(O—O)_4$, parue récemment, est venue confirmer l'unicité de l'ion $[Mo(O—O)_4]^{2-}$ lors de son obtention en milieu alcalin ([3]).

Les composés ont été préparés en milieu alcalin, selon une méthode mise au point par K. Gleu ([3]) pour l'obtention des sels $K_2Mo(O—O)_4$ et $[Zn(NH_3)_4]Mo(O—O)_4$. Les résultats de l'analyse chimique confirment la formule proposée pour les composés : $[Cd(NH_3)_6]Mo(O—O_4)$, Cd, % th. 25,6, % exp. 25,3; Mo, % th. 21,9, % exp. 21,5; NH_3, % th. 23,2, % exp. 23,2; O per., % th. 14,6, % exp. 14,2. $[Ni(NH_3)_6]Mo(O—O)_4$, Ni, % th 15,3, % exp. 15,1; Mo, % th. 24,9, % exp. 24,7; NH_3, % th. 26,5, % exp. 26,4; O per., % th. 16,6, % exp. 14,1. $[Zn(NH_3)_4 Mo(O—O)_4$, NH_3, % th. 19,06, % exp. 18,6; O per., % th. 17,9, % exp. 18,7.

L'étude infrarouge des sels nous apporte des renseignements et sur la structure de l'anion et sur celle du cation. Les spectres ont été enregistrés sur un spectrographe « Perkin-Elmer 225 » entre 4 000 et 300 cm^{-1}. Dans les régions spectrales 1000-800 cm^{-1} d'une part, et 650-500 cm^{-1} d'autre part nous observons quatre bandes caractéristiques du groupement $[Mo(O—O)_4]^{2-}$ (*voir* tableau I). Le doublet observé vers 550 cm^{-1} est

TABLEAU I.

Attributions des bandes d'absorption dans l'infrarouge.

	Composé.				
	(a).	(b).	(c).	(d).	(e)
$\nu(NH)_a$	3 380 (M)	3 350 (M)	3 334 (M)	–	–
$\nu(NH)_s$	3 170 (M)	3 250 (M)	3 150 (M)	–	–
$\delta(NH_3)_d$	1 610 (M)	1 608 (M)	1 610 (M)	1610	1596
$\delta(NH_3)_s$	1 240 (F)	1 208 (F)	1 188 (F)	1255–1215	1145
ν(O—O)	900 (f)–840 (F)	912 (M)–840 (F)	896 (f)–844 (F)	–	–
$\delta(NH_3)_r$	505 (f)	672 (f)	674 (M)	702	645
ν_{as} (Mo<O—O cycle)	602 (M)	610 (f)	604 (M)	–	–
ν_s (Mo<O—O cycle)	543 (F)	550 (f)	558 (M)	–	–
ν(Me—N)	444 (M)	–	327 (F)	437	300

(a) $[Zn(NH_3)_4](A)$; (b) $[Cd(NH_3)_6](A)$; (c) $[Ni(NH_3)_6](A)$; (d) $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$ (10) ; (e) $[Zn(NH_3)_6]Cl_2$ (10) ; avec [(A) = Mo $(O—O)_4$].

spécifique des vibrations du cycle Mo<O—O (cycle) : vibration de valence symétrique de type A_1, et vibration antisymétrique de type B_2.

Avec l'hypothèse de cette symétrie C_{2v} pour le groupement métal-peroxyde nous ne devrions observer qu'une seule bande (5) dans la région 1000-800 cm^{-1}, l'existence d'un doublet est probablement due à la symétrie dodécaédrique de l'anion. Les bandes pointées vers 840 cm^{-1} peuvent donc être attribuées à la vibration ν(O—O).

Par ailleurs, le spectre infrarouge nous révèle l'existence des principales bandes caractéristiques des vibrations du groupement NH_3 et des vibrations Me—N [(8), (9)] dues au cation $[Me(NH_3)_n]^{2+}$ (*voir* tableau I). L. Sacconi, A. Sabatini et P. Gans (9) observent un abaissement des nombres d'ondes spécifiques des vibrations de déformation du groupement NH_3 et de la vibration (Me—N) quand on passe de $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ à $[Zn(NH_3)_6]^{2+}$ (*voir* tableau I). Nous constatons pour nos composés un abaissement analogue des nombres d'ondes quand nous passons des sels du zinc (II) à ceux du cadmium (II) et du nickel (II), ce qui nous a permis de préciser la valeur *n* pour chacun des sels isolés.

Le diagramme de poudre du tétraperoxomolybdate d'hexammine nickel (II) a été réalisé sur un diffractomètre « C. G. R. » avec anticathode au cobalt. L'indexation peut s'effectuer dans le système quadratique avec les paramètres : $a = 7{,}72 \pm 0{,}03$ Å, $c = 6{,}25 \pm 0{,}05$ Å. La mesure de la densité ($d_{mes} = 1{,}66$), effectuée par pycnométrie dans le benzène, correspond à un nombre de mole par maille $Z = 1$ ($d_{calc} = 1{,}70$).

TABLEAU II.

$[Ni(NH_3)_6] Mo(O—O)_4$. *Distances réticulaires.*

h k l.	$d_{calc.}$	$d_{mes.}$	I.
0 0 1	6,30	6,25	M
1 1 0	5,474	5,468	TF
2 0 0	3,878	3,861	F
2 0 1	3,291	3,285	f
0 0 2	3,125	3,125	M
2 2 0	2,715	2,730	M
3 1 0	2,436	2,442	M
2 0 2	2,415	2,429	M
3 1 1	2,215	2,274	M
3 1 2 4 0 0	1,926	1,924 1,930	f
4 1 0	1,893	1,873	f
3 3 0	1,805	1,819	M
4 2 0	1,723	1,726	f
4 0 2	1,634	1,642	f
5 1 0 4 2 2	1,513	1,514 1,511	tf
3 2 3	1,495	1,493	tf
2 0 4	1,451	1,448	tf
5 2 0	1,444	1,434	tf
5 0 2 4 3 2	1,385	1,384	tf
2 2 4	1,357	1,356	tf
4 2 3	1,324	1,329	tf

Notons l'absence d'isotypie du composé $[Ni(NH_3)_6] Mo(O—O)_4$ avec le sel $[Zn(NH_3)_4] Mo(O—O)_4$ qui cristallise également dans le système quadratique ($a = 8{,}52$, $c = 7{,}02$, $Z = 2$) et dont la structure a été déterminée par R. Stomberg [11]. D'autre part, un essai d'indexation du diagramme de poudre du tétraperoxomolybdate d'hexammine cadmium (II) dans les systèmes cubique, quadratique ou hexagonal s'est avéré impossible.

Les mesures des susceptibilités magnétiques à 273°K des sels $[Ni(NH_3)_6]Mo(O—O)_4$ ($\mu = 3{,}7$ mB) et $[Zn(NH_3)_4] Mo(O—O)_4$ ($\mu = 0{,}5$ mB) sont en accord avec les degrés d'oxydation VI du molybdène et II du nickel ou du zinc.

En conclusion nous avons isolé les tétraperoxomolybdates d'hexammine cadmium (II) et d'hexammine nickel (II). Nous avons confirmé par spectroscopie l'entourage tétraédrique du zinc dans le sel $[Zn(NH_3)_4] Mo(O—O)_4$ [2], et montré que la symétrie de site du cation est octaédrique pour les deux autres composés. D'autre part, l'étude du spectre infrarouge nous a permis de conclure à l'existence du groupement Mo<(O|O). Enfin nous avons proposé

une indexation dans le système quadratique du diagramme de poudre du sel $[Ni(NH_3)_6] Mo(O-O)_4$.

(*) Séance du 3 novembre 1969.

(1) W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 5345.
(2) A. Menez, *D. E. A. de Chimie structurale*, Brest, 1968.
(3) R. Stomberg et L. Trysberg, *Acta Chem. Scand.*, 23, 1969, p. 314.
(4) K. Gleu, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 204, 1932, p. 67.
(5) W. P. Griffith, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5248.
(6) E. Wendling, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 16.
(7) J. E. Guerchais et M. Th. Youinou, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1389.
(8) J. M. Terrasse, H. Poulet et J. P. Mathieu, *Spectrochim. Acta*, 20, 1964, p. 305.
(9) T. Shimanouchi et I. Nakagawa, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1805.
(10) L. Sacconi, A. Sabatini et P. Gans, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1772.
(11) R. Stomberg, 8e *Congrès international de Cristallographie*, New-York, août 1969.

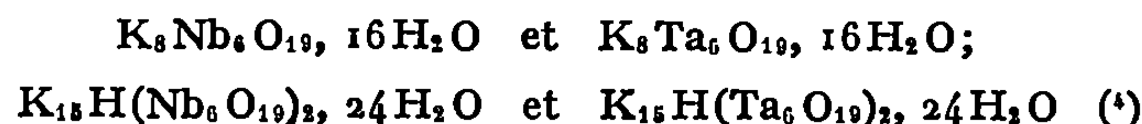
(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences de Brest,
avenue Le Gorgeu, 29 N-*Brest, Finistère.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouveaux isopolyanions du tantale* V. Note (*) de M. **Bernard Spinner** et Mlle **Nadia Kheddar**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude quantitative de l'hydrolyse des tantalates de potassium a permis de montrer que la présence des quatre ions tantaliques $Ta_6O_{19}^{8-}$, $HTa_6O_{19}^{7-}$, $H_2Ta_6O_{19}^{6-}$ et $H_3Ta_6O_{19}^{5-}$, dont la condensation a été calculée à partir des courbes potentiométriques, est simultanée. Leurs constantes de stabilité apparente ont été déterminées en milieu KCl 1 M. Dans un domaine de pH plus acide que le précédent, deux nouveaux ions de condensation 12, $H_3Ta_{12}O_{36}^{9-}$ et $H_4Ta_{12}O_{36}^{8-}$ ont été identifiés.

C'est la mise en solution de tantalates de potassium dont le rapport molaire $R = K_2O/Ta_2O_5$ expérimental est égal ou voisin de 1,30 (7/5) et 1,33 (8/6) qui ont conduit Jander et Ertel [(1), (2)] et Dartiguenave (3) à attribuer aux ions tantaliques résultants les condensations 5 et 6. Aucune étude quantitative n'a été effectuée pour déterminer, de façon certaine, la condensation de tous les anions dans les solutions de tantalates alcalins.

L'isomorphisme des niobates et tantalates de potassium :



$$K_8Nb_6O_{19}, 16H_2O \quad \text{et} \quad K_8Ta_6O_{19}, 16H_2O;$$

$$K_{15}H(Nb_6O_{19})_2, 24H_2O \quad \text{et} \quad K_{15}H(Ta_6O_{19})_2, 24H_2O \quad (4)$$

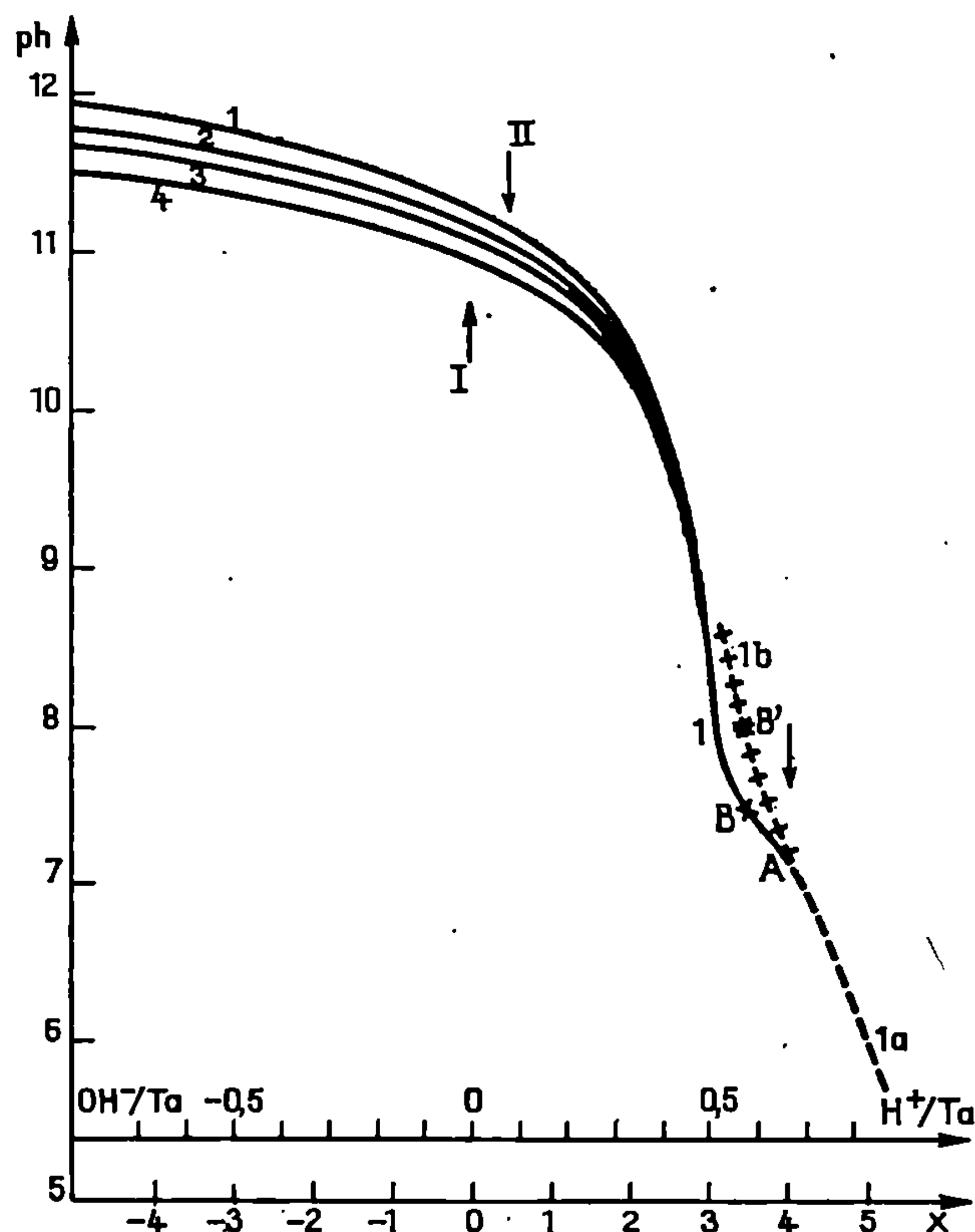
nous a amenés à entreprendre par potentiométrie une étude systématique et quantitative des solutions tantaliques, semblable à celle des solutions niobiques (5).

Jander et Ertel, Dartiguenave ont remarqué la précipitation d'oxyde de tantale (1) ou la formation de louches insolubles (3) dès l'addition d'acide à la solution de tantalate. Dans une étude de l'hydrolyse des niobates de potassium (5), nous avons montré que l'homogénéité des solutions niobiques ne pouvait être conservée qu'en additionnant lentement, par petites fractions et au sein de la solution, l'acide ou la base, une fois le pH stabilisé.

Nous avons appliqué la même technique dans le cas des solutions tantaliques : il a été ainsi possible d'additionner 0,66 mole d'acide par tantale dans une solution restant parfaitement homogène. Au-delà, un louche très abondant se forme définitivement. Nous ne nous intéresserons qu'aux mesures effectuées dans des solutions homogènes.

Il faut pourtant remarquer que la stabilisation du pH est bien plus lente que dans le cas des solutions niobiques : une soixantaine d'heures après addition de 0,01 H^+/Ta. De plus, nous avons constaté que seule l'utilisation de tantalates de potassium cristallisés, fraîchement préparés, parfaitement purs, permet de conserver réellement l'homogénéité des solutions tantaliques.

La figure représente le réseau de courbes potentiométriques obtenu, en milieu sel de fond KCl 1 M, par addition d'acide ou de base à des solutions de tantalate de potassium $K_8Ta_6O_{19}$, $16H_2O$, pour les dilutions V = 900 (courbe 1), V = 1200 (courbe 2), V = 1800 (courbe 3), V = 2 400 (courbe 4).



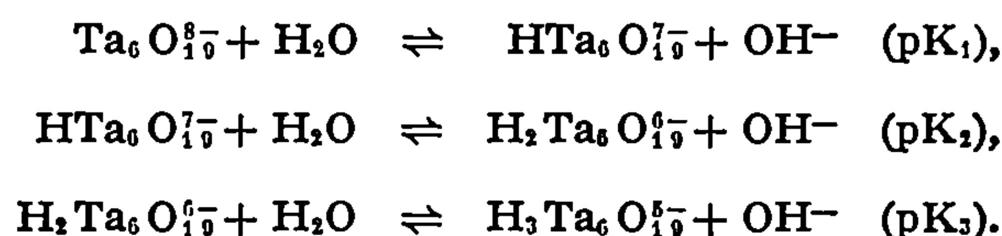
En abscisse, la première échelle est graduée en ions H^+ et OH^- par atome de tantale; la seconde (x) correspond aux valeurs de $H^+(+x)$ et $OH^-(-x)$ par molécule de sel hexacondensé. L'abscisse o correspond aux valeurs du ph obtenues par dissolution du tantalate $K_8Ta_6O_{19}$, $16H_2O$ (flèche I).

Dans le domaine $-4,5 \leqq x \leqq 3$, les valeurs expérimentales de Z, représentant le nombre moyen de coordinats fixés au centre coordinateur [(6), (7)], se placent toutes sur une même courbe en fonction du ph, quelle que soit la dilution. Cette courbe expérimentale coïncide avec celle calculée dans le cas d'une condensation 6. La condensation des ions tantaliques est donc unique et égale à 6 dans le domaine considéré.

Pour l'abscisse $x = 3$, Z = 0,83; à cette abscisse correspond une solution où sont seuls présents les ions $H_3Ta_6O_{19}^{5-}$ (R = 5/6 = 0,83) (5), ce qui était d'ailleurs prévisible d'après la forme des courbes de neutralisation.

Ainsi se trouve prouvée l'existence de cet ion qui, jusqu'à présent, n'avait été indiqué que pour justifier l'hydrolyse des ions $H_2Ta_6O_{19}^{6-}$ comme dans le cas des niobates ([3]).

Nous pouvons donc écrire :



$$Ta_6O_{19}^{8-} + H_2O \rightleftharpoons HTa_6O_{19}^{7-} + OH^- \quad (pK_1),$$

$$HTa_6O_{19}^{7-} + H_2O \rightleftharpoons H_2Ta_6O_{19}^{6-} + OH^- \quad (pK_2),$$

$$H_2Ta_6O_{19}^{6-} + H_2O \rightleftharpoons H_3Ta_6O_{19}^{5-} + OH^- \quad (pK_3).$$

Les constantes de stabilité apparente (pK_i) ont été déterminées, en milieu KCl 1 M, en traçant la fonction de formation $\bar{n}$ en fonction de poh (8,9).

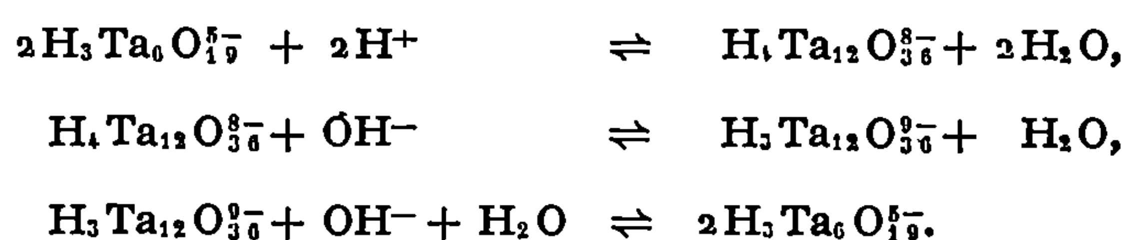
Les pK sont obtenus après trois approximations successives, en utilisant la méthode numérique :

$$pK_1 = 12,68 \pm 0,1; \qquad pK_2 = 10,81 \pm 0,1; \qquad pK_3 = 9,28 \pm 0,05.$$

Dans le domaine $x > 3$, et jusqu'au point A (*fig.*), limite d'homogénéité des solutions (les ph de la courbe 1*a* ont été mesurés en milieu hétérogène), nous avons appliqué la méthode de la surface potentiométrique [([10]) à ([12])] pour déterminer la variation de la condensation des ions. En effet, le titrage en retour par HOK de la solution tantalique relative à l'abscisse A conduit à une inflexion pour une abscisse égale à 3,5 (point B′) dans le cas où les ph sont mesurés immédiatement : la condensation 6 n'est plus possible pour interpréter ces mesures.

Cette méthode conduit à une condensation γ égale à 12, nos résultats expérimentaux donnant $11,5 \leq \gamma \leq 12,5$. Il s'est donc formé une espèce nouvelle qui se dégrade avec le temps, en un mélange des ions présents aux abscisses $x = 3$ et $x = 4$, la courbe 1*b* se superposant à la courbe 1 (point B′ venant en B) si l'équilibre des solutions est attendu.

L'addition d'acide, puis de base en retour, permet d'écrire les équilibres



$$2H_3Ta_6O_{19}^{5-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_4Ta_{12}O_{36}^{8-} + 2H_2O,$$

$$H_4Ta_{12}O_{36}^{8-} + OH^- \rightleftharpoons H_3Ta_{12}O_{36}^{9-} + H_2O,$$

$$H_3Ta_{12}O_{36}^{9-} + OH^- + H_2O \rightleftharpoons 2H_3Ta_6O_{19}^{5-}.$$

Si les solutions tantaliques sont faites à partir du tantalate $K_{15}H(Ta_6O_{19})_2$, $24H_2O$, le réseau de courbes potentiométriques est identique, à l'abscisse près, au réseau de courbes obtenues à partir du tantalate $K_8Ta_6O_{19}$, $16H_2O$: tout se passe comme si l'on partait de l'abscisse $x = 0,5$ (flèche II). Nous confirmons ainsi l'écriture de ce tantalate qui est un sel double $K_8Ta_6O_{19}$, $K_7HTa_6O_{19}$, $24H_2O$.

Cette étude des solutions tantaliques nous a conduit à des conclusions semblables à celles relatives aux solutions niobiques ([5]); mais les tantalates correspondants aux niobates $K_7HNb_6O_{19}$, $12\,H_2O$, $K_6H_2Nb_6O_{19}$, $11\,H_2O$ et $K_9H_3Nb_{12}O_{36}$, $28\,H_2O$ n'ont pas été isolés, alors que leurs ions ont été caractérisés.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) G. JANDER et D. ERTEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3, 1956, p. 139.
(2) G. JANDER et D. ERTEL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 4, 1960, p. 71.
(3) Y. DARTIGUENAVE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1967, p. 383.
(4) J. DEHAND, *Rev. Chim. minér.*, 2, 1965, p. 259.
(5) B. SPINNER, *Rev. Chim. minér.*, 5, 1968, p. 839.
(6) L. G. SILLEN, *Acta Chem. Scand.*, 8, 1954, p. 299.
(7) L. G. SILLEN et T. S. LEE, *Chemical equilibrum in analytical chemistry*, J. Wiley and Sons, New York, 1959, p. 290.
(8) N. BJERRUM, *Studier over basiske Kroniforbindelser* (*Doct. Thesis*, Copenhagen, 1908).
(9) J. B. BJERRUM, *Metal ammine formation in aqueous solution*, Copenhagen, Haase and Son, 1957.
(10) J. LEFEBVRE, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 122.
(11) J. BYE, *Ann. Chim.*, 20, 1945, p. 403; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 1075.
(12) P. SOUCHAY, *Thèse de Doctorat ès sciences*, Paris, 1945.

(*Département de Chimie,*
2, rue Mourad-Didouche,
Alger, Algérie.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des phases isolées lors de la réduction de* V_2O_5 *par l'hydrogène naissant, en présence d'ammonium.* Note (*) de MM. **Joseph Tudo, Gérard Laplace** et **Bernard Jolibois**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de la réduction de V_2O_5, par le zinc en milieu chlorure d'ammonium et à chaud, a permis de mettre en évidence les composés suivants : $(NH_4)_2V_6O_{16}$, $(NH_4)_8V_{12}O_{32}$ et $(NH_4)_2V_4O_9$ dans lesquels le vanadium est aux degrés d'oxydation respectifs de 5, 4,66 et 4. Leur évolution thermique en atmosphère contrôlée a été examinée. Une nouvelle phase $(NH_4)_2V_{12}O_{29}$ est identifiée.

Les travaux publiés sur la réduction en solution, de l'hémipentoxyde de vanadium par le zinc en présence de chlorure d'ammonium ont conduit leurs auteurs à mettre en évidence des produits auxquels ils ont attribué des formules telles que $V_2O_5.H_2O$, $V_6O_{14}.6\,H_2O$ et $V_3O_5(OH)_4$. La

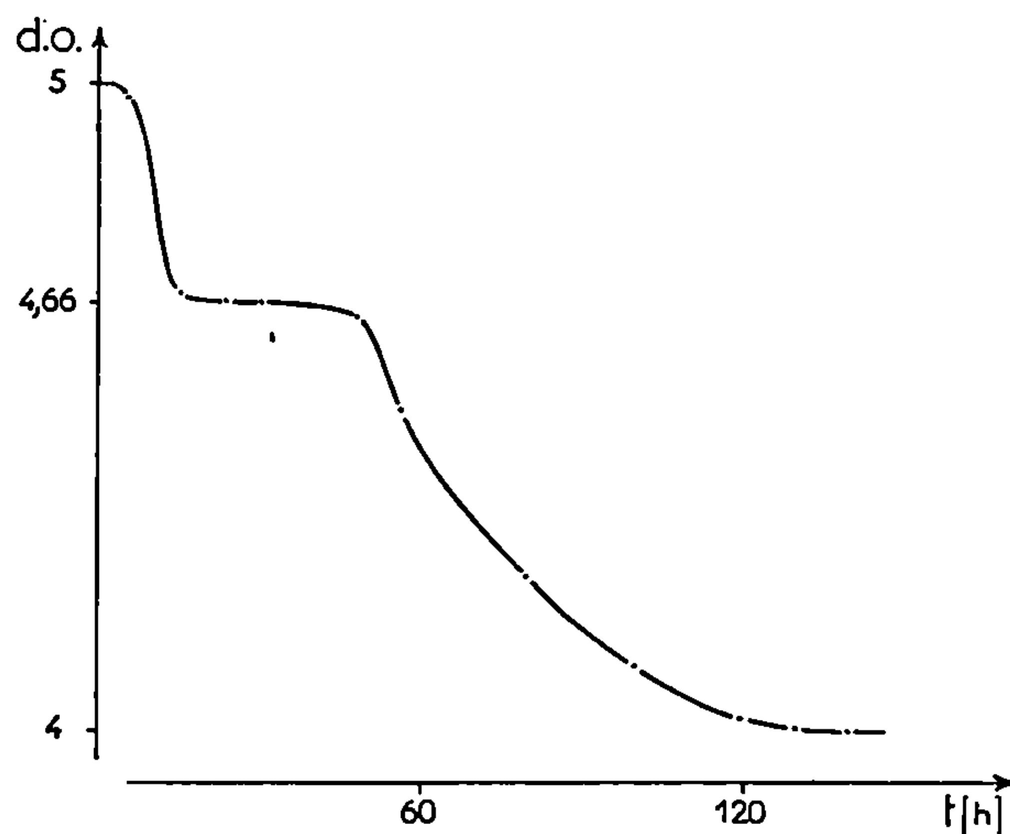


Fig. 1.

présence d'ammonium dans ces composés, les divergences constatées dans les divers mémoires nous ont incités à reprendre les travaux.

Des mélanges en proportions constantes de V_2O_5, NH_4Cl, H_2O et Zn en copeaux sont portés à l'ébullition à reflux. Les résidus isolés après des temps variables sont filtrés, lavés à l'eau et séchés. Le dosage du vanadium permet de suivre l'évolution du degré d'oxydation moyen en fonction du temps de réaction (*fig.* 1).

Le premier composé formé s'identifie à l'hexavanadate $(NH_4)_2V_6O_{16}$ déjà signalé [(1), (2)]. Il peut aussi être préparé par chauffage en tubes scellés, à 210°C, à partir du mélange $2\,V_2O_5$ et $2\,NH_4VO_3$.

TABLEAU I.

4θ.	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	4θ.	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).
31,85	100	5,56	79,20	50	2,27
40	50	4,43	80,09	50	2,25
42,60	10	4,16	81,45	50	2,21
44,85	100	3,96	83,98	20	2,15
51,33	60	3,47	91,45	70	1,98
55,21	100	3,23	91,95	70	1,97
56,89	40	3,135	97,50	60	1,86
63,71	80	2,81	105,19	50	1,74
64,60	60	2,80	109,40	60	1,67
65,75	35	2,72	110,70	60	1,65
71,66	60	2,50	111,64	60	1,64
73	35	2,46	114,09	45	1,61

TABLEAU II.

4θ.	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	4θ.	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).
19,81	100	8,92	81,17	30	2,22
58,75	15	3,04	94,61	45	1,92
60,35	60	2,96	105,75	10	1,73
65,75	40	2,72	117	15	1,576
67	15	2,67	137,5	15	1,364

TABLEAU III.

4θ.	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).	4θ.	$\frac{I}{I_0}$.	d(Å).
20,87	100	8,47	74,45	10	2,41
24,84	70	7,12	76,52	30	2,35
41,65	80	4,26	89,70	10	2,02
53,68	100	3,32	91,60	10	1,98
55,60	80	3,21	99,30	10	1,83
57,50	50	3,10	101,40	50	1,79
61,62	80	2,90	103,88	30	1,76
63,05	50	2,835	112	30	1,64
69,63	10	2,57	117,80	30	1,56

Le produit correspondant au degré d'oxydation 4,66 est le vanadyl-vanadate d'ammonium $4\,V_2O_5.2\,V_2O_4.4\,(NH_4)_2O$ ou $(NH_4)_8V_{12}O_{32}$ identifié par son spectre X (tableau I) et déjà isolé en solution ([8]). La formule proposée est confirmée par une étude à 250°C, en tubes scellés, à partir de mélanges de métavanadate d'ammonium et de dioxyde de vanadium, le produit apparaissant pur pour la composition $8\,NH_4VO_3.2\,V_2O_4$.

Après 130 h d'ébullition tout le vanadium est au degré d'oxydation 4 : le résidu est l'hypovanadate $(NH_4)_2V_4O_9$ ou $2\,V_2O_4.(NH_4)_2O$ (spectre X, tableau II). Cette nouvelle phase se retrouve aussi dans l'examen du système NH_4VO_3-V_2O_3 en tubes scellés où elle existe pure pour les compositions $(3-x)NH_4VO_3$ et $x\,V_2O_3$, avec x compris entre 0,9 et 1. Il faut

remarquer cependant que, lors de la réduction, le rapport V/N varie avec le temps d'ébullition, le vanadium conservant toujours le degré d'oxydation 4. Ceci s'explique par la dégradation lente de $(NH_4)_2V_4O_9$, avec perte d'ammonium et formation de la phase $V_{12}O_{25}H_2$ précédemment signalée [(4), (5)].

Afin de compléter l'étude des substances isolées nous avons examiné leur comportement thermique en atmosphère contrôlée.

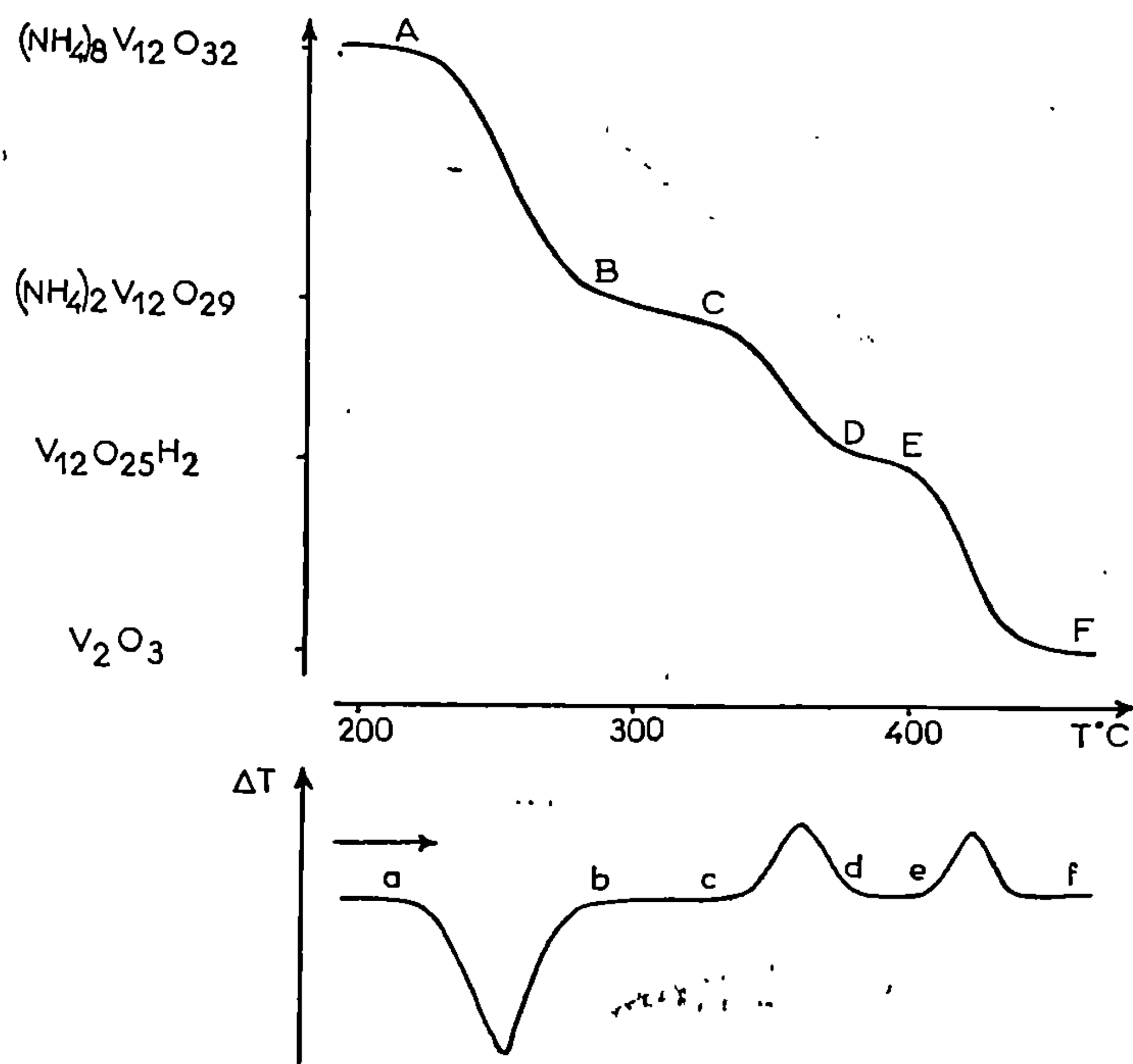


Fig. 2.

La figure 2 correspond à la réduction de $(NH_4)_8V_{12}O_{32}$ par l'hydrogène. Comme prévu, le terme final, à 500°C, est V_2O_3 obtenu après passage à 390°C par la phase $V_{12}O_{25}H_2$. Le produit isolé vers 290°C se présente sous forme d'une poudre noire caractérisée par son spectre X (tableau III). Son dosage montre qu'il n'y a pas eu réduction, mais uniquement dégradation avec élimination d'eau et d'ammoniac pour conduire à $4\,V_2O_5.2\,V_2O_4$, $(NH_4)_2O$ ou $(NH_4)_2V_{12}O_{29}$ non encore signalé (phénomène endothermique *ab* sur la courbe d'A.T.D.). Ce composé se forme aussi lors du chauffage de $(NH_4)_8V_{12}O_{32}$ en atmosphère inerte, le résidu final étant dans ce cas l'oxyde V_9O_{21} toujours plus ou moins mélangé à V_6O_{13}, dont la présence s'explique par une réduction partielle due à l'ammoniac libéré.

La réduction de $(NH_4)_2V_4O_9$ est tout à fait comparable : la phase V_2O_3 est obtenue après passage par $V_{12}O_{25}H_2$.

Ce travail, qui apporte une contribution à l'étude du système vanadium-oxygène-ammonium dans le domaine V^{V}-V^{IV}, a permis, en particulier, d'identifier les phases $(NH_4)_8V_{12}O_{32}$, $(NH_4)_2V_{12}O_{20}$ et $(NH_4)_2V_4O_9$. Il caractérise aussi les fonctions acides des phases oxydes V_2O_5, V_9O_{21} et V_2O_4.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) KELMERS, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, 21, 1961, p. 45.
(2) LACHARTRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1924, p. 321.
(3) TRÉHOUX, *Diplôme d'Études supérieures*, Lille, 1966.
(4) DESCHANVRES, NOUET et RAVEAU, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 3144.
(5) BRANLY, *Thèse Docteur 3e cycle*, Lille, 1968.

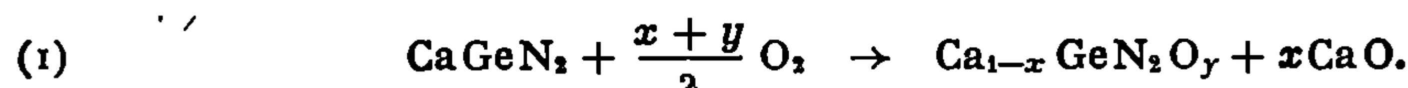
(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Faculté des Sciences,
33, *rue Saint-Leu,*
80 - *Amiens, Somme.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action de l'oxygène sur le nitrure* $CaGeN_2$ *à température modérée.* Note (*) de MM. **Jean Guyader** et **Jean Lang**, présentée par M. Georges Champetier.

Dès 300° l'oxygène réagit sur le nitrure $CaGeN_2$ pour donner une série continue de composés non stoechiométriques de formule $Ca_{1-x}GeN_2O_y$. Le départ du calcium sous forme de chaux, s'accompagne de la transformation progressive du réseau de $CaGeN_2$ qui serait initialement quadratique, en un réseau cubique qu'on obtient pour une valeur limite de x voisine de 0,45. La réactivité du nitrure ternaire est très influencée par sa température de formation et son vieillissement à 20°C.

L'étude de l'oxydation des composés du type $A^{II}B^{IV}N_2$ dans lesquels A est un élément normal du groupe II et B le silicium ou le germanium montre que si les composés du magnésium conduisent directement aux silicates et germanates (1), les nitrures ternaires contenant des éléments alcalino-terreux réagissent avec l'oxygène en formant des composés intermédiaires [(2) à (5)]. $CaGeN_2$ dont nous avons décrit la préparation et la purification (6), réagit avec l'oxygène en donnant aussi des composés oxyazotés. Nous étudions ici le premier stade de cette réaction réalisée en four ou en thermobalance.

L'oxygène pur et sec réagit à partir de 300°C sur $CaGeN_2$. On obtient de l'oxyde de calcium et une série de composés de formule globale $Ca_{1-x}GeN_2O_y$ tels que $0 < x \leq 0{,}45$. Nous n'avons pas trouvé de relation directe simple entre x et y, la valeur de ce dernier restant toujours faible : $< 0{,}3$. La réaction d'oxydation peut s'écrire



$$(1) \qquad CaGeN_2 + \frac{x+y}{2} O_2 \rightarrow Ca_{1-x}GeN_2O_y + xCaO.$$

Le diagramme Debye-Scherrer de $CaGeN_2$ présente un certain nombre de doublets dont les raies se rapprochent pour finalement se confondre en une seule au fur et à mesure que progresse la réaction et que se renforcent les raies de CaO. Cette transformation intéresse l'ensemble de la masse du nitrure car on ne détecte jamais de mélange de ces différentes phases intermédiaires.

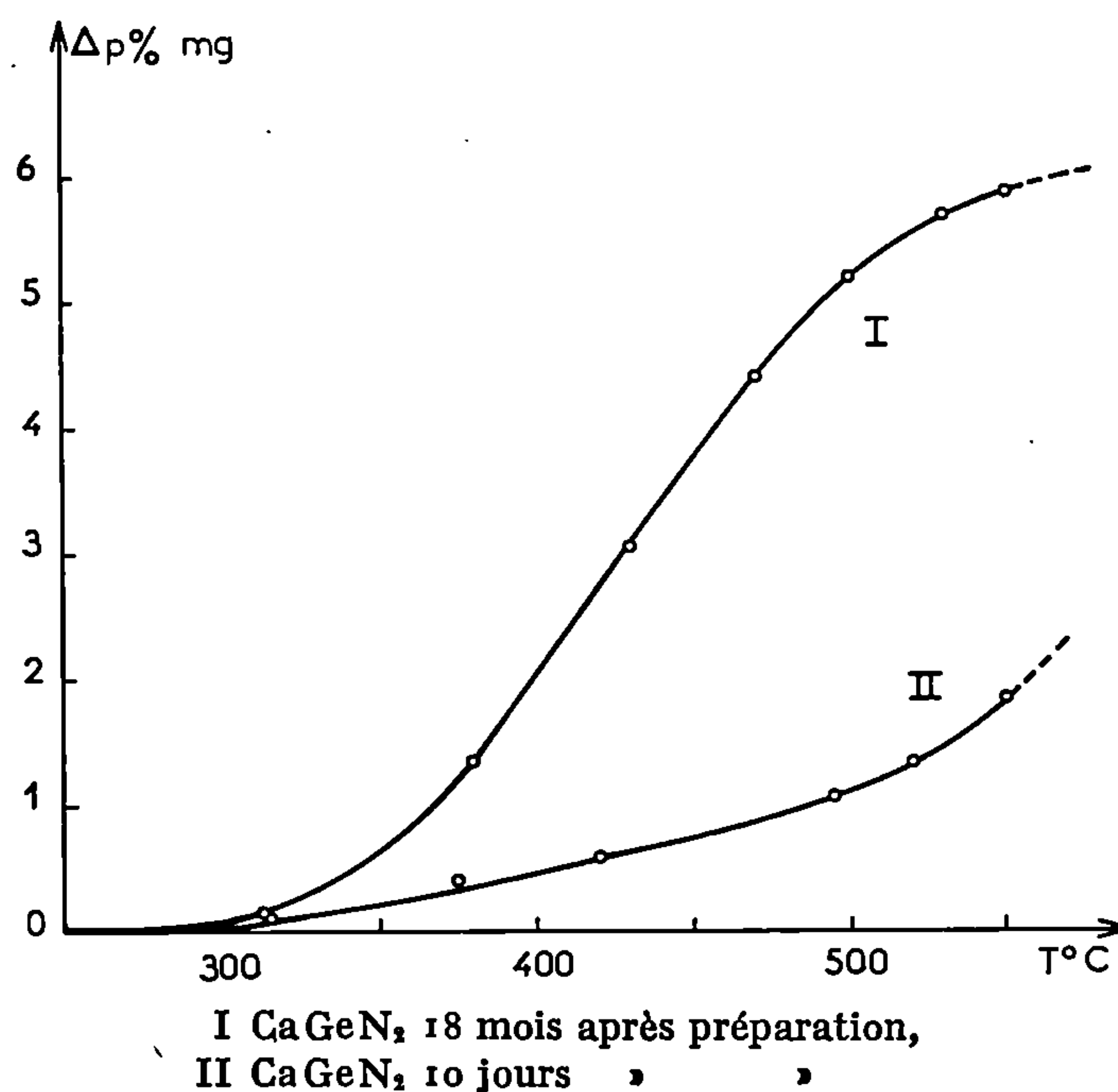
La chaux formée peut être facilement éliminée par lavage du mélange avec une solution saturée de chlorure d'ammonium dans l'alcool absolu comme pour la purification de $CaGeN_2$ (6).

La formule exacte de $Ca_{1-x}GeN_2O_y$ a été déterminée de la façon suivante : $CaGeN_2$ ayant une composition connue, la détermination du gain de masse après réaction et les dosages d'azote et de germanium permettent de calculer la quantité brute d'oxygène fixée. Le dosage du calcium, après élimination de la chaux, nous donne la quantité d'oxygène liée comme oxyde de calcium. On en déduit l'oxygène restant.

Voici pour deux échantillons différents les résultats de l'analyse chimique avant et après traitement :

		Ge.	Ca.	N.	O.
I.	$CaGeN_2$	50,50	27,30	19,30	0
	$Ca_{1-x}GeN_2O_y$	57,15	17,05	20,00	4,0
II.	$CaGeN_2$	50,40	28,20	19,30	0
	$Ca_{1-x}GeN_2O_y$	54,40	21,05	20,20	1,55

Le produit I correspond à la phase limite pour laquelle $x \simeq 0,45$. Le second composé a subi une évolution moins poussée car dans le



I $CaGeN_2$ 18 mois après préparation,
II $CaGeN_2$ 10 jours » »

diagramme Debye-Scherrer, les doublets apparaissent encore comme des raies élargies.

Le diagramme Debye-Scherrer de $Ca_{1-x}GeN_2O_y$ peut s'indexer dans le système cubique avec le paramètre 7,52 Å. Les conditions d'extinction systématique sont les mêmes que celles qu'on observe pour la structure de type diamant. Si l'on admet cette indexation, on peut faire une hypothèse quant au système cristallographique auquel appartient $CaGeN_2$. Ce nitrure serait quadratique avec les paramètres $a = 7,675$, $c = 7,154$ et $c/a = 0,932$.

Le tableau rassemble les résultats concernant l'indexation des raies observées de ces diagrammes et montre que les conditions d'extinction sont analogues pour les deux systèmes.

La densité de $CaGeN_2$ est de 4,17, ce qui correspondrait à $7,53 \simeq 8$ motifs par maille.

La cinétique de la réaction (1) est complexe et influencée notamment par deux facteurs : la température de formation du nitrure initial et son vieillissement à 20°C.

TABLEAU.

$Ca_{0,55}GeN_2O_{0,3}$				$CaGeN_2$			
d_{obs}	d_{calc}	I.	*h k l*	*h k l*	I.	d_{obs}	d_{calc}
4,35	4,34	55	1 1 1	1 1 1	17	4,34	4,324
2,66	2,659	100	2 2 0	2 2 0	36	2,72	2,714
–	–	–	–	2 0 2	100	2,62	2,616
2,27	2,267	10	3 1 1	3 1 1	5	2,31	2,299
–	–	–	–	1 1 3	1,5	2,19	2,183
1,89	1,880	12	4 0 0	4 0 0	22	1,924	1,918
–	–	–	–	0 0 4	6	1,790	1,789
1,726	1,725	8	3 3 1	3 3 1	0	–	–
–	–	–	–	3 1 3	6	1,702	1,701
1,535	1,535	33	4 2 2	4 2 2	32	1,549	1,548
–	–	–	–	2 2 4	16	1,494	1,493
1,445	1,447	6	5 1 1 3 3 3	1 1 5	0	–	–
				5 1 1	3	1,474	1,473
–	–	–	–	3 3 3	1,5	1,439	1,441
1,326	1,329	3	4 4 0	4 4 0	5	1,358	1,357
–	–	–	–	4 0 4	7	1,310	1,308
1,272	1,271	3	5 3 1	5 3 1	<1	1,293	1,294
–	–	–	–	5 1 3	<1	1,273	1,273
–	–	–	–	3 1 5	<1	1,233	1,233
1,195	1,189	2	6 2 0	6 2 0	6	1,215	1,214
				2 0 6	0	–	–
				6 0 2	5,5	1,204	1,204
				4 4 4	4,5	1,082	1,081
				6 4 2	5	1,020	1,020
				1 1 7	5,5	1,004	1,004
				1 7 3 5 5 3	<1	0,986	0,988
				4 2 6	6	0,979	0,979
				3 5 5	<1	0,966	0,9687
				8 0 0	<1	0,958	0,9594
				7 3 3	<1	0,928	0,9284
				6 6 0	<1	0,905	0,9046
				8 2 2	4	0,901	0,9008
				0 6 6	–	0,872	0,8721
				1 7 5	–	0,865	0,8648
				2 2 8	–	0,852	0,8494
				1 5 7 0 8 4	–	0,846	0,8456
				0 4 8	–	0,810	0,8106
				3 5 7	–	0,807	0,8073
				4 6 6	–	0,794	0,7949
				4 8 4	–	0,774	0,7738

L'action de l'oxygène est d'autant plus facile que le nitrure initial a été préparé à plus basse température. Pour un produit préparé à une température déterminée, la facilité avec laquelle la réaction a lieu, croît avec le vieillissement de la substance. L'importance de ce facteur est telle que différentes portions d'un même échantillon, étudiées à un an d'intervalle, bien que donnant les mêmes résultats aux analyses chimique et radio-

cristallographique, fournissent des thermogrammes d'aspect totalement différent (*fig.*).

Pour un produit fraîchement préparé, la réaction commence toujours à 300°C et on n'observe pas de variation appréciable de sa vitesse selon qu'on maintient la température constante ou qu'on l'élève progressivement jusqu'à 400°C. Le chauffage isotherme à 350°C cependant, ne permet pas d'atteindre la valeur limite de x.

Dans les conditions où nous opérons, l'oxynitrure $Ca_{1-x}GeN_2O_y$ n'est qu'un intermédiaire. Il réagit à son tour avec l'oxygène en perdant de l'azote. Cette seconde réaction commence souvent avant que x n'ait atteint sa valeur limite, mais la vitesse du phénomène décroît très rapidement. A 400°C après un mois de chauffage, on peut encore détecter les raies de $Ca_{1-x}GeN_2O_y$.

C'est cette seconde réaction qui est vraisemblablement responsable du déficit en azote que manifeste par rapport à $CaGeN_2$ le second des produits cités plus haut.

(*) Séance du 3 novembre 1969.

(1) J. David et J. Lang, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 1005; 265, série C, 1967, p. 581 et Communication personnelle.

(2) Y. Laurent, *Rev. chim. min.*, 5, 1968, p. 1019.

(3) R. Marchand, *Rev. chim. min.* (sous presse).

(4) J. Gaude et J. Lang, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1785.

(5) J. Lang et J. P. Charlot, *Rev. chim. min.* (sous presse).

(6) J. Guyader et J. Lang, *Rev. chim. min.*, 4, 1967, p. 937.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur quelques nouveaux grenats fluorés.* Note (*) de
MM. ROBERT DE PAPE, JOSIK PORTIER, JEAN GRANNEC, GÉRARD GAUTHIER et PAUL HAGENMULLER, présentée par M. Henri Moureu.

Les auteurs ont isolé et caractérisé trois grenats fluorés de formule $Na_3Li_3M_2F_{12}$ avec M = Sc, In ou Rh. Les structures ont été précisées pour les composés du scandium et de l'indium.

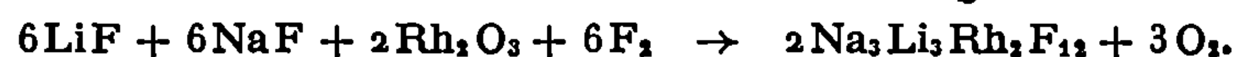
Nous avons préparé et étudié en 1967 une série inédite de grenats fluorés isotypes de la cryolithionite et de formule $Na_3Li_3M_2F_{12}$ avec M = Ti, V, Cr, Fe ou Co (1), le composé du gallium a depuis lors été étudié par J. Chassaing (2). Le but de ce travail était d'étendre nos synthèses à de nouveaux ions trivalents : scandium, yttrium, lanthanides, niobium, tantale, indium, thallium, bismuth et rhodium. Dans les conditions dans lesquelles nous opérions seules les études relatives au scandium, à l'indium et au rhodium ont effectivement conduit à des phases de type grenat.

Les deux premiers composés ont été obtenus sous forme d'une poudre blanche à 650°C en tubes scellés d'or :



$$3\,LiF + 3\,NaF + 2\,MF_3 \rightarrow Na_3Li_3M_2F_{12} \qquad (M = Sc, In).$$

Le grenat de rhodium a été préparé à 500°C sous courant de fluor :



$$6\,LiF + 6\,NaF + 2\,Rh_2O_3 + 6\,F_2 \rightarrow 2\,Na_3Li_3Rh_2F_{12} + 3\,O_2.$$

Ce composé est noir, sa formation stabilise le degré d'oxydation +3 du rhodium.

Les valeurs des paramètres cristallins, déterminés sur des poudres contenant du germanium en étalon interne, ainsi que les mesures de densités sont rassemblées ci-dessous :

	a.	d_{exp}.	d_{calc}.	Z.
$Na_3Li_3Sc_2F_{12}$	12,607 ± 0,003 Å	2,657	2,703	8
$Na_3Li_3In_2F_{12}$	12,693 ± 0,003 »	3,537	3,557	8
$Na_3Li_3Rh_2F_{12}$ (*)	12,415 ± 0,003 »	–	–	–

(*) Compte tenu des faibles quantités de rhodium dont nous disposions il n'a pas été possible de mesurer la densité du grenat de rhodium et d'en déterminer les paramètres atomiques.

L'étude diffractométrique à l'aide de la radiation K_α du cuivre met en évidence pour $Na_3Li_3Sc_2F_{12}$ et $Na_3Li_3In_2F_{12}$ une distribution atomique identique à celle des grenats fluorés précédemment décrits : dans le groupe d'espace $I\,a\,3d$ les ions M^{3+} occupent les positions 16*a* (0, 0, 0), les ions Na^+ les positions 24*c* (1/4, 1/8, 0), les ions Li^+ les positions 24*d* (1/4, 3/8, 0) et les anions F^- les positions générales 96*f* (*x*, *y*, *z*). L'affinement portant

sur les facteurs de structure des 25 premières raies observables a précisé les positions ajustables du fluor :

	x.	y.	z.
$Na_3Li_3Sc_2F_{12}$....	—0,0343 ± 0,0002	0,0499 ± 0,0001	0,1407 ± 0,0002
$Na_3Li_3In_2F_{12}$....	—0,0349 ± 0,0001	0,0507 ± 0,0003	0,1422 ± 0,0001

Les facteurs de reliabilité sont respectivement de 8,5 et 7,2 %.

Les ions Li^+ sont donc en coordinence tétraédrique, les ions M^{3+} en coordinence octaédrique et les ions Na^+ occupent les sites de coordinence 8.

Il semble difficile, dans les conditions de pression utilisées, de placer dans les sites octaédriques des cations de rayon ionique supérieur à celui de l'indium (0,81 Å dans l'échelle d'Ahrens). Les sites octaédriques semblent pouvoir accueillir cependant des ions de taille plus grande que ceux du réseau oxygéné correspondant ([4]). En effet, dans le grenat oxygéné $Gd_3 Fe_3 (Fe_{2-x}Sc_x)O_{12}$ dans lequel le scandium, dont le rayon ionique est pourtant voisin de celui de l'indium, est placé en site octaédrique et où les ions de coordinence 8 et 4 ont des dimensions voisines de celles de Na^+ et Li^+, x ne peut dépasser 0,8 ([5]). Cette différence de comportement s'explique par la différence de charge des anions O^{2-} et F^-, qui entraîne une diminution de l'énergie réticulaire pour les grenats fluorés, donc une moindre rigidité du réseau.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

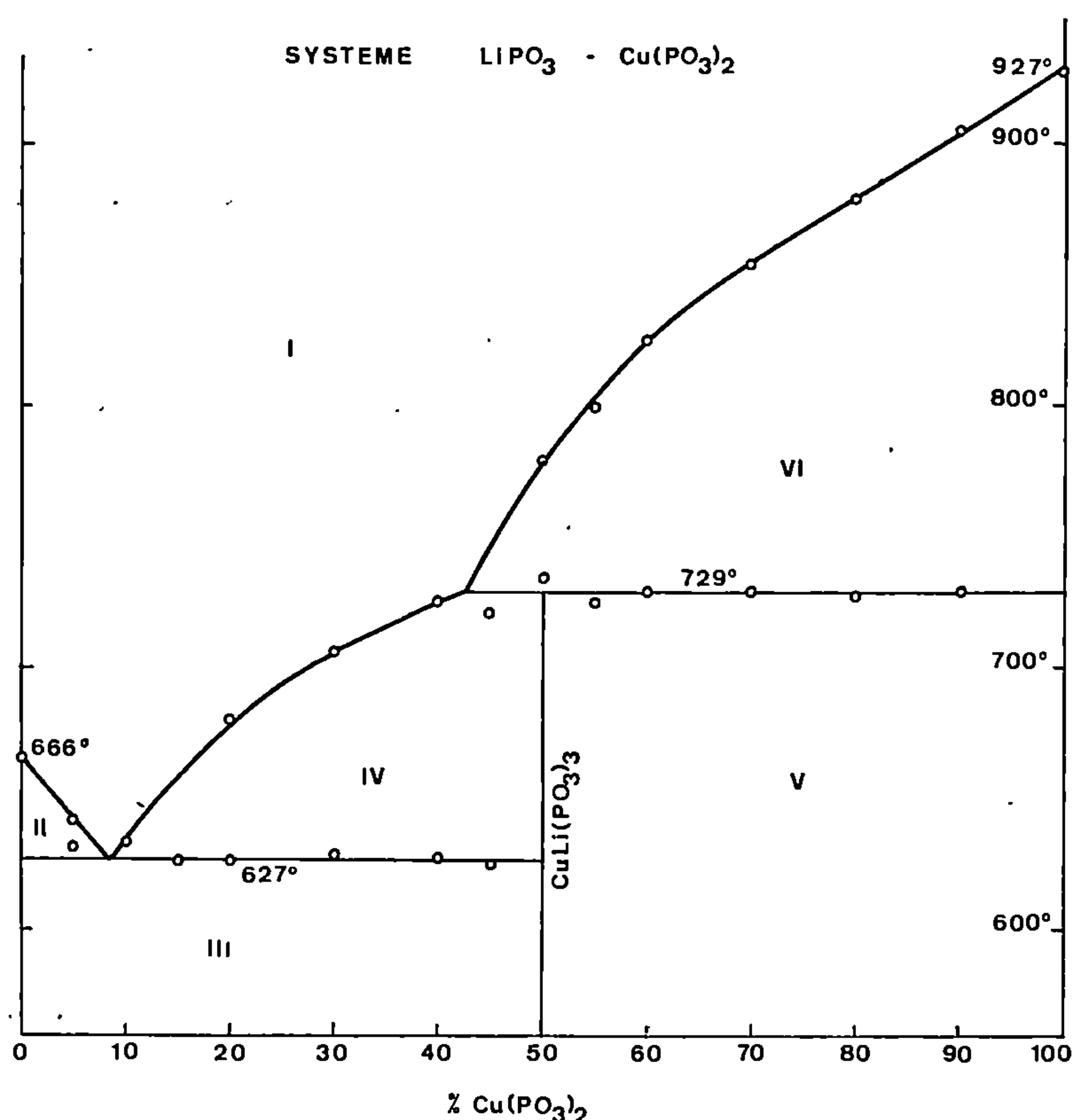
([1]) R. DE PAPE, J. PORTIER, G. GAUTHIER et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1244.
([2]) J. CHASSAING, *Rev. Chim. minér.*, 5, 1968, p. 1115.
([3]) G. MENZER, *Z. Krist.*, 69, 1929, p. 300.
([4]) M. A. GILLEO et S. GELLER, *Phys. Rev.*, 110, 1958, p. 73.
([5]) G. VILLERS, P. LOMBARD et J. LORIERS, *Comptes rendus*, 257, 1963, p. 2419.

(*Laboratoire de Chimie minérale du C. S. U. du Mans, route de Laval, 72-Le Mans, Sarthe* et *Service de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences de Bordeaux associé au C. N. R. S.,* 351, *cours de la Libération,* 33-*Talence, Gironde.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude du système métaphosphate de lithium; métaphosphate de cuivre.* Note (*) de Mlle **Marguerite Laügt**, transmise par M. Louis Néel.

L'étude du diagramme d'équilibre $LiPO_3$-$Cu(PO_3)_2$ met en évidence un composé mixte : $CuLi(PO_3)_3$ orthorhombique. La maille, de paramètres $a = 8{,}703$; $b = 8{,}197$; $c = 8{,}613$ renferme quatre unités moléculaires. Le groupe d'espace est $P\,2_1 2_1 2$. $CuLi(PO_3)_3$ est un polyphosphate en chaînes infinies.

Diagramme d'équilibre $LiPO_3$-$Cu(PO_3)_2$. — Ce diagramme a été déterminé par la méthode d'analyse thermique différentielle en montée de température. Les échantillons utilisés étaient des mélanges de tétra-



métaphosphate de cuivre et de métaphosphate de lithium préalablement calcinés à 550°C et fréquemment homogénéisés par broyage au cours de ce recuit.

La figure donne une représentation graphique du diagramme d'équilibre. Elle est explicitée par les tableaux I et II.

Ce diagramme met en évidence l'existence d'un seul composé défini de formule $CuLi(PO_3)_3$, à fusion non congruente. L'analyse par chromatographie sur couche mince de cellulose montre qu'il s'agit d'un polyphosphate en chaînes infinies.

TABLEAU I.

Composition des différentes zones du diagramme.

I	liquide
II	liquide + $LiPO_3$
III	$LiPO_3$ + $CuLi(PO_3)_3$
IV	$CuLi(PO_3)_3$ + liquide
V	$CuLi(PO_3)_3$ + $Cu(PO_3)_2$
VI	$Cu(PO_3)_2$ + liquide

TABLEAU II.

Caractéristiques thermiques du diagramme.

Fusion de $LiPO_3$	666 ± 2°C
Palier eutectique	627 ± 2°C
Palier péritectique	729 ± 3°C
Fusion de $Cu(PO_3)_2$	927 ± 2°C

ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE. — Des monocristaux de $CuLi(PO_3)_3$ se forment à 450°C par action d'un mélange de carbonate de cuivre et de carbonate de lithium en excès sur de l'acide phosphorique.

L'étude des monocristaux par la méthode de Weissenberg montre que $CuLi(PO_3)_3$ cristallise dans le système orthorhombique. Les règles de non extinction observées :

$h\ k\ l$	Pas de condition
h 0 0	$h = 2n$
0 k 0	$k = 2n$
0 0 l	Pas de condition
$h\ k$ 0	»
h 0 l	»
0 $k\ l$	»

conduisent au groupe d'espace $P\,2_1 2_1 2$.

L'indexation du diagramme de poudre effectué sur chambre de Guinier à la longueur d'onde du cobalt conduit aux paramètres suivants :

$$a = 8,703 \pm 0,003\ \text{Å},$$
$$b = 8,197 \pm 0,003\ \text{Å},$$
$$c = 8,613 \pm 0,003\ \text{Å}.$$

Chaque maille contient quatre unités $CuLi(PO_3)_3$.

Le tableau III donne le dépouillement du diagramme de poudre de $CuLi(PO_3)_3$.

Les intensités observées sont proportionnelles aux poids de pics décalqués sur un diffractogramme effectué sur Philips Norelco à la longueur d'onde du cuivre.

TABLEAU III.

Dépouillement d'un diagramme de poudre de $CuLi(PO_3)_3$.

k k l.	$d_{obs.}$	$d_{cal.}$	$I_{obs.}$	*k k l.*	$d_{obs.}$	$d_{cal.}$	$I_{obs.}$
0 0 1	–	8,61	–	0 3 1	2,604	2,604	57
1 0 1	6,13	6,12	12	1 1 3	2,586	2,587	18
1 1 0	5,97	5,97		1 3 1	2,495	2,495	26
0 1 1	–	5,94	–	2 2 2	2,452	2,452	21
1 1 1	4,90	4,90	68	3 0 2	2,406	2,406	5
2 0 0	4,36	4,35	18	2 0 3	2,395	2,396	6
0 0 2	4,31	4,31	4	3 2 0	2,366	2,368	12
0 2 0	4,10	4,10	19	0 2 3	2,351	2,351	5
2 0 1	3,887	3,884	49	2 3 0	2,315	2,314	5
1 0 2	3,862	3,860	52	3 1 2	2,310	2,309	1
2 1 0	3,848	3,843		0 3 2	–	2,307	–
0 1 2	3,813	3,812	5	2 1 3	2,300	2,300	3
1 2 0	–	3,708	–	3 2 1	2,281	2,283	3
0 2 1	3,700	3,701	50	1 2 3	–	2,270	–
2 1 1	3,513	3,510	80	2 3 1	–	2,235	–
1 1 2	3,489	3,492		1 3 2	2,229	2,230	8
1 2 1	3,405	3,406	34	4 0 0	2,175	2,176	14
2 0 2	3,061	3,061	10	0 0 4	2,153	2,153	19
2 2 0	2,985	2,983	13	4 0 1	2,110	2,109	3
0 2 2	2,968	2,969	6	4 1 0	2,102	2,103	
0 0 3	–	2,871	–	1 0 4	–	2,090	–
2 1 2	2,867	2,868	2	0 1 4	2,083	2,083	5
2 2 1	2,817	2,819	35	3 2 2	2,075	2,075	
1 2 2	2,809	2,810		2 2 3	2,068	2,068	4
3 0 1	2,749	2,749	100	0 4 0	2,049	2,049	10
3 1 0	2,735	2,735		4 1 1	2,041	2,043	11
1 0 3	2,725	2,726		3 0 3	2,041	2,041	
0 1 3	2,708	2,710		2 3 2	–	2,038	–
1 3 0	–	2,607	–	1 1 4	2,025	2,025	11
3 1 1	–	2,606	–				

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(Laboratoire d'Électrostatique
et de Physique du Métal,
C. N. R. S.,
CEDEX n° 166,
38-*Grenoble-Gare, Isère.)*

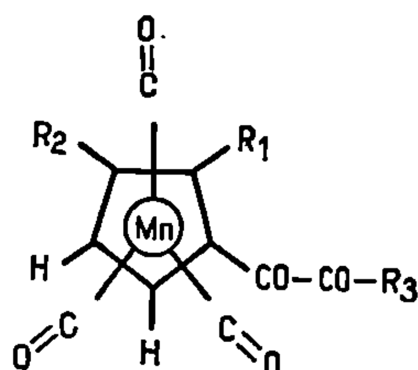
CHIMIE ORGANIQUE. — *Transposition benzilique de dicétones-1.2 dérivées du cyclopentadiényl-mangana-tricarbonyle.* Note (*) de M. **Étienne Cuingnet** et Mme **Yvette Dhedin-Dubois**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La transposition benzilique appliquée aux dicétones-1.2 dérivées du cyclopentadiényl-mangana-tricarbonyle (CPMC) et du méthyl-CPMC conduit aux acides hydroxy-2 éthanoïques disubstitués de formule


R—CPMC(R′—)(OH—)—C—CO OH.

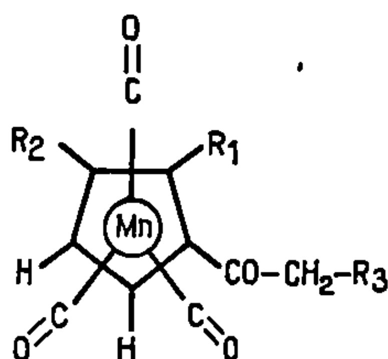
La préparation des dicétones-1.2 est décrite ainsi que celle des hydroxycétones intermédiairement formées.

La transposition benzilique est appliquée aux dicétones-1.2 dérivées du CPMC et du méthyl-CPMC de formule :



(I)	$R_1 = H$—,	$R_2 = H$—,	$R_3 = C_6H_5$—,	F 80°C;
(II)	$R_1 = CH_3$—,	$R_2 = H$—,	$R_3 = C_6H_5$—,	F 47°C;
(III)	$R_1 = H$—,	$R_2 = CH_3$—,	$R_3 = C_6H_5$—,	F 49,5°C;
(IV)	$R_1 = H$—,	$R_2 = H$—,	$R_3 =$ CPMC—,	F 168°C.

Les dicétones (I), (II), (III) sont préparées à partir des benzylcétones (V), (VI), (VII) obtenues par action du chlorure de phénacyle sur le CPMC ou le méthyl-CPMC. La réaction de Friedel et Crafts s'effectue dans les conditions classiques décrites par Fischer en série organomanganique (1), vers 0°C dans le CS_2.

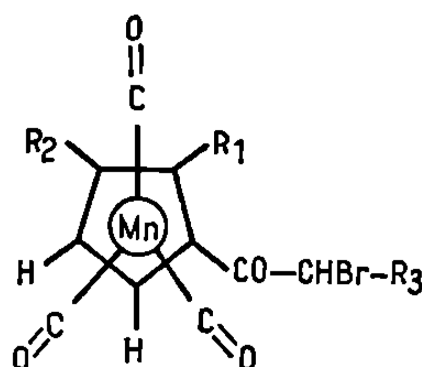


(V)	$R_1 = H$—,	$R_2 = H$—,	$R_3 = C_6H_5$—,	F 61°C;
(VI)	$R_1 = CH_3$—,	$R_2 = H$—,	$R_3 = C_6H_5$—,	F 60,5°C;
(VII)	$R_1 = H$—,	$R_2 = CH_3$—,	$R_3 = C_6H_5$—,	F 76°C.

La réaction avec le méthyl-CPMC fournit un mélange de cétones isomères (VI), (VII). La cétone (VII) cristallise du cyclohexane solvant dans lequel l'isomère (VI) forme un mélange huileux à la température ambiante.

Les eaux mères évaporées laissent un résidu huileux qui est séparé par chromatographie sur colonne d'alumine. L'élution par le cyclohexane entraîne la cétone (VI) de R_f plus élevé. Les proportions d'isomères (VI) et (VII) dans le mélange brut de réaction, déterminées par spectrophotométrie sont respectivement de 30 et 70 %.

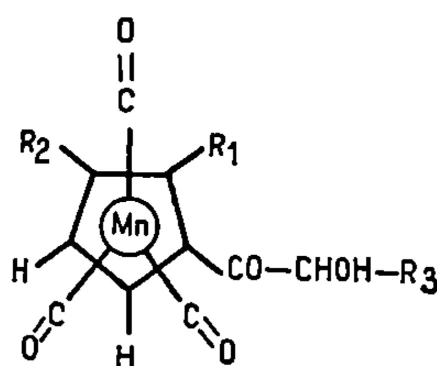
Le brome dans l'éther anhydre à 0°C réalise l'halogénation des cétones (V), (VI), (VII) en α du carbonyle. Nous avons préparé selon cette méthode les α-bromocétones (VIII), (IX), (X).



(VIII)	$R_1 = H—$,	$R_2 = H—$,	$R_3 = C_6H_5—$,	F 95°C;
(IX)	$R_1 = CH_3—$,	$R_2 = H—$,	$R_3 = C_6H_5—$,	F 128,5°C;
(X)	$R_1 = H—$,	$R_2 = CH_3—$,	$R_3 = C_6H_5—$,	F 72°C.

La structure des cétones (VI), (VII) est établie à ce stade en appliquant aux α-bromocétones (IX), (X) la méthode de Bamberger ([2]) : quaternisation sous forme de sel de pyridinium et dégradation alcaline des hydroxydes correspondants en acides méthyl-2 et méthyl-3 CPMC-carboxyliques de configuration connue ([3]).

L'oxydation des α-bromocétones (VIII), (IX), (X) par le diméthylsulfoxyde (DMSO) selon une méthode utilisée par Kornblum en série benzénique ([4]) conduit dans tous les cas à un mélange de dicétone-1.2 et d'α-hydroxycétone ou benzoïne. La formation des dicétones est favorisée par contact prolongé vers 45°C, mais à cette température le DMSO entraîne une oxydation plus poussée de la molécule organomanganique qui diminue le rendement de la réaction. En revanche le DMSO à 20°C permet l'obtention des α-hydroxycétones (XI), (XII), (XIII) avec d'excellents rendements.



(XI)	$R_1 = H—$,	$R_2 = H—$,	$R_3 = C_6H_5—$,	F 103°C;
(XII)	$R_1 = CH_3—$,	$R_2 = H—$,	$R_3 = C_6H_5—$,	F 99°C;
(XIII)	$R_1 = H—$,	$R_2 = CH_3—$,	$R_3 = C_6H_5—$,	F 67°C;
(XIV)	$R_1 = H—$,	$R_2 = H—$,	$R_3 = CPMC—$,	F 101,5°C.

Les benzoïnes sont isolées par chromatographie sur gel de silice. Fortement retenues sur ce support en phase benzénique elles se séparent facilement des dicétones-1.2 qui les accompagnent et sont éluées par le mélange acétate d'éthyle-méthanol. Les benzoïnes sont des solides cristallins jaune pâle dont la formation peut être suivie par chromatographie d'échantillons prélevés à différents temps de la réaction (CCM, SiO_2-C_6H_6). Elles se différencient des dicétones-1.2 et sont décelables sélectivement par révélation directe à la lumière solaire des chromatographies encore humides. Les dicétones-1.2 de R_f plus élevé forment par irradiation une tache rouge violacé, dans les mêmes conditions les benzoïnes se colorent en rouge orangé. Le benzène joue un rôle de relais dans le développement de ces colorations.

La structure des benzoïnes (XI), (XII), (XIII) est établie sur la base des données spectrographiques (infrarouge) et par comparaison avec des échantillons de benzoïnes isomères, telle la phényl-1 CPMC-2 hydroxy-2 éthanone-1 ([7]).

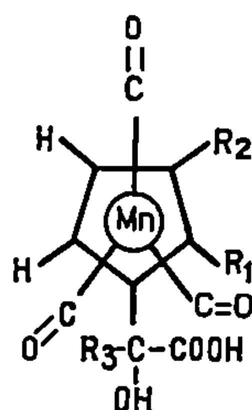
Les benzoïnes (XI), (XII), (XIII) sont oxydables en solution, le complexe cuivre [II]-pyridine les oxyde quantitativement en dicétones-1.2. Nous avons utilisé cette méthode pour la préparation des dicétones (I), (II), (III) : solides jaune franc, distillables sous vide poussé.

La dicétone (IV) est préparée selon une voie différente, à partir du CPMC-carboxaldéhyde en appliquant à cet aldéhyde la réaction de benzoïnation. Le CPMC-carboxaldéhyde peut être obtenu selon différentes méthodes basées sur la réduction de l'acide CPMC-carboxylique ([5]) ou sur la formylation directe du CPMC ([6]). Les taux de conversion peu élevés observés au cours de ces réactions nous ont amenés à étudier la préparation de cet aldéhyde par réduction sélective du CPMC-formylimidazolide par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne à — 15°C. Les rendements observés sont satisfaisants.

En solution dans le méthanol, le CPMC-carboxaldéhyde subit à chaud en présence d'une solution aqueuse de KCN, la condensation benzoïnique comme en attestent les chromatographies effectuées au cours de la réaction. Après ébullition de 30 mn la diCPMC-1.2 hydroxy-2 éthanone-1 (XIV) est séparée d'une fraction de dicétone (IV) par chromatographie sur gel de silice. Solide jaune, la benzoïne (XIV) est facilement oxydable en solution, sa purification est inutile lorsqu'elle est destinée à la préparation de la dicétone (IV). Le produit brut de réaction est alors soumis à l'action du complexe cuivre [II]-pyridine. La dicétone formée (IV) est un solide jaune orangé, purifiable par sublimation lente sous vide poussé.

Les dicétones (I), (II), (III), (IV) développent dans le méthanol, par addition de potasse aqueuse, une coloration brun noirâtre qui disparaît par chauffage. La décoloration de la solution est le terme de la transposition benzilique.

Les acides hydroxy-2 éthanoïques sont obtenus par acidification du mélange de réaction. Nous avons préparé les acides (XV), (XVI), (XVII), (XVIII) :



(XV)	$R_1 = H$—,	$R_2 = H$—,	$R_3 = C_6H_5$—,	F 131°C;
(XVI)	$R_1 = CH_3$—,	$R_2 = H$—,	$R_3 = C_6H_5$—,	F 128,5°C;
(XVII)	$R_1 = H$—,	$R_2 = CH_3$—,	$R_3 = C_6H_5$—,	F 131°C;
(XVIII)	$R_1 = H$—,	$R_2 = H$—,	$R_3 =$ CPMC—,	F 150°C.

Les acides hydroxy-2 éthanoïques sont des solides jaunes ou jaune pâle cristallisant de CCl_4, leurs spectres infrarouge présentent les bandes d'absorption des groupements hydroxyle, carbonyle, des liaisons manganèse-carbonyle et le cas échéant celles du groupement phényle.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) E. O. Fischer et K. Pleszke, *Chem. Ber.*, 18, 1958, p. 1368.
(2) E. Bamberger, *Chem. Ber.*, 20, 1887, p. 3344.
(3) E. Cuingnet et M. Adalberon, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3053.
(4) N. Kornblum, J. W. Powes, G. J. Anderson, W. J. Jones, H. O. Larson, O. Lewand et W. M. Weaver, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 6562.
(5) T. H. Coffield, K. G. Irhman et W. Burns, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 4209; E. Cuingnet, D. Poulain et M. Tarterat-Adalberon, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 2, 1969, p. 514.
(6) N. Tirosh, A. Modiano et M. Cais, *J. Organometallic Chem.*, 5, 1966, p. 357.
(7) Travaux non publiés.

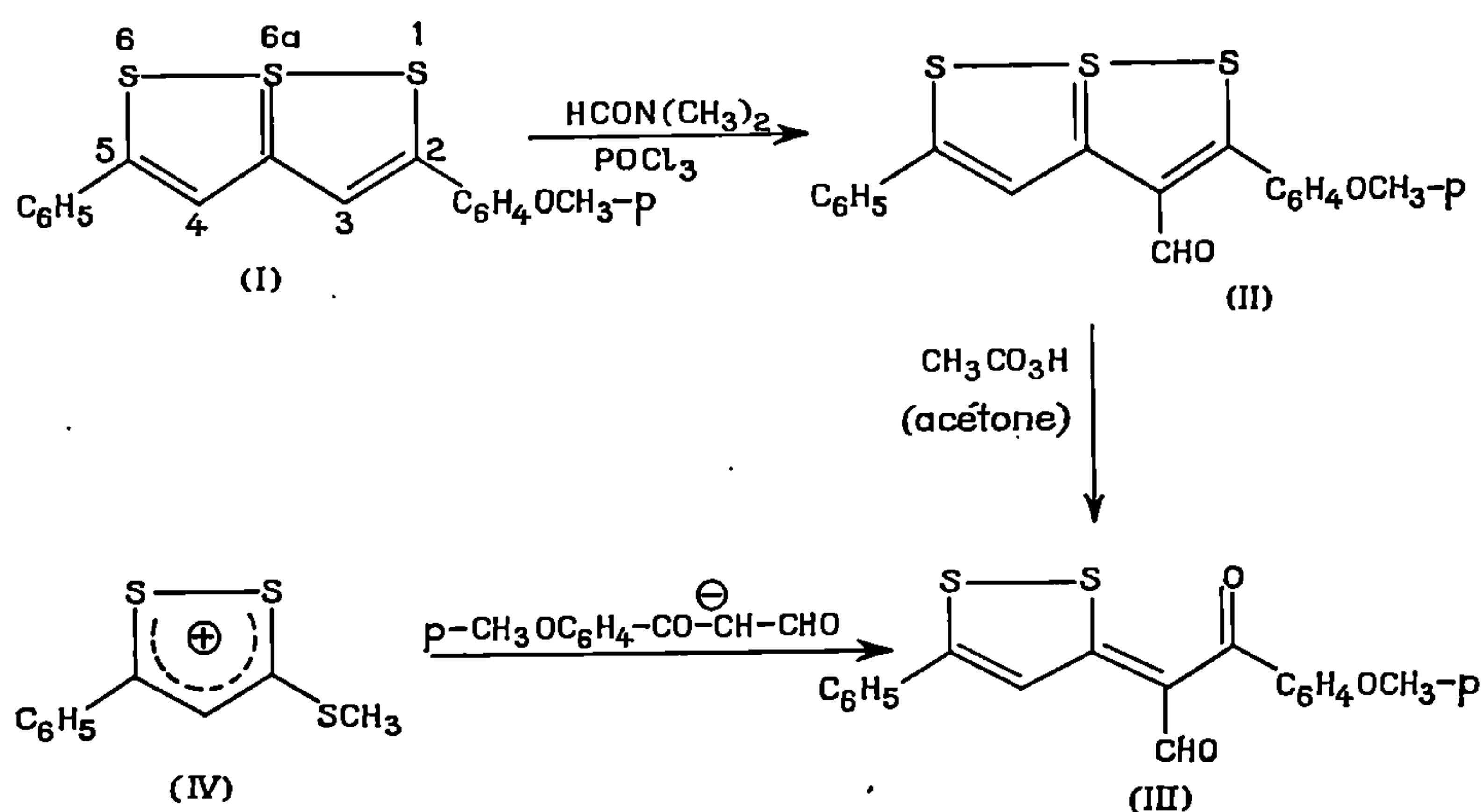
(Laboratoire de Chimie générale,
U. E. R. Pharmacie,
rue du Professeur Laguesse,
59-*Lille, Nord.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Formylation du p-anisyl-2 phényl-5 trithia-1.6.6a* S^{IV} *pentalène.* Note (*) de MM. **Jean Bignebat** et **Hervé Quiniou**, présentée par M. Henri Normant.

La formylation du *p*-anisyl-2 phényl-5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène, selon Vilsmeier-Haack, conduit au *p*-anisyl-2 phényl-5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène carbaldéhyde-3.

Dans une Note antérieure ([1]), nous signalions avoir obtenu des diaryl-2.5 trithia-1.6.6 *a* S^{IV} pentalène carbaldéhydes-3 (substituants identiques en 2 et 5) par action de la triéthylamine en solution hydroéthanolique sur les sulfates acides d'aryl-3 dithiole-1.2 ylium. La formylation, selon Vilsmeier-Haack, du diphényl-2.5 trithiapentalène confirmait la structure des composés décrits. Depuis, nous avons aussi obtenu par formylation le di-(*p*-tolyl)-2.5 trithiapentalène carbaldéhyde-3 fondant à 148° ([1]) avec un rendement de 46 %.

Nous relatons ici les premiers résultats concernant la formylation de trithiapentalènes dissymétriquement substitués dans les positions 2 et 5 :



Le *p*-anisyl-2 phényl-5 trithiapentalène (I) a été obtenu en traitant par le pentasulfure de phosphore la *p*-anisyl-1 phényl-5 pentane-trione-1.3.5 ([2]). La tricétone précédente est fournie par condensation de l'anisoate d'éthyle sur la benzoylacétone en présence d'hydrure de sodium dans le diméthoxyéthane ([3]).

p-ANISYL-2 PHÉNYL-5 TRITHIA-1.6.6 *a* S^{IV} PENTALÈNE CARBALDÉHYDE-3. — La formylation de (I) est conduite de la façon suivante :

1 g de (I) et 0,9 g de diméthylformamide dans 30 cm³ d'*o*-dichlorobenzène sont portés à 45° pour la mise en solution. On y ajoute ensuite, sous agitation, en 15 mn, une solution de 1,8 g de $POCl_3$ dans 20 cm³

d'*o*-dichlorobenzène. La température s'élève à 65°. Le mélange réactionnel est encore maintenu 1 h à cette température. Après refroidissement, on ajoute au mélange précédent une solution aqueuse saturée d'acétate de sodium jusqu'à pH 5. On décante puis on extrait la couche aqueuse au benzène. Les solutions benzéniques et dichlorobenzéniques réunies sont lavées à l'eau jusqu'à neutralité, séchées et enfin chromatographiées sur alumine neutre désactivée par 5 % d'eau. L'élution se fait à l'éther de pétrole (É 55-65°). Le trithiapentalène (I) non formylé est recueilli en tête (solution violette), le trithiapentalène carbaldéhyde (II) est élué ensuite (solution rouge). Nous avons chromatographié une seconde fois cette dernière solution.

(II) : cristaux rouges, F 154-157°, Rdt 50 %.

Analyse : $C_{19}H_{14}O_2S_3$, calculé %, C 61,59; H 3,81; S 25,96; trouvé %, C 61,61; H 3,57; S 25,79.

Spectre de R. M. N. : $3,85.10^{-6}$, singulet de CH_3O; 6,93 et $7,38.10^{-6}$, quartet (J = 8,8 Hz) de l'anisyle; 7,29 à $7,58.10^{-6}$, multiplet des 3 H en méta et para du phényle; 7,76 à $8,00.10^{-6}$, multiplet des 2 H en ortho du phényle; $9,84.10^{-6}$ et $10,01.10^{-6}$, singulets H en position 4 et H aldéhydique.

En infrarouge, une absorption d'intensité moyenne à 1655 cm^{-1} (KBr) semble pouvoir être attribuée à la vibration de valence du carbonyle.

p-ANISYL-3 (PHÉNYL-5 DITHIOLE-1.2 YLIDÈNE-3)-2 OXO-3 PROPANAL (III). — A 80 mg de (II) dissous dans 20 cm^3 d'acétone, on ajoute 2 cm^3 d'acide peracétique à 40 %. La solution jaunit par chauffage au bain-marie. Au bout de 15 mn, on dilue par 20 cm^3 d'eau. Le précipité obtenu est essoré puis chromatographié sur alumine. Le rendement en (III) est de 10 %.

On place 1 g de *p*-anisyl-3 oxo-3 propanal sodé et 1 g d'iodure de méthylthio-3 phényl-5 dithiole-1.2 ylium (IV) dans 80 cm^3 d'éthanol. Après chauffage sous reflux pendant 5 h puis refroidissement à — 20°, le précipité obtenu est séché, dissous dans le benzène et chromatographié. Le rendement en (III) est de 18 %.

Les échantillons obtenus selon les deux voies fondent à 166-168° ([4]) et ont des spectres infrarouges superposables.

La formylation du *p*-anisyl-2 phényl-5 trithiapentalène se fait donc en 3 et non en 4.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

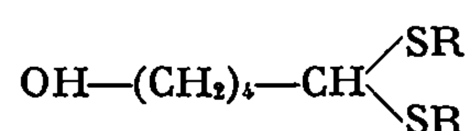
([1]) J. BIGNEBAT et H. QUINIOU, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 180.
([2]) M. STAVAUX et N. LOZAC'H, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2082.
([3]) M. L. MILES, T. M. HARRIS et C. R. HAUSER, *J. Org. Chem.*, 30, 1965, p. 1007.
([4]) J. BIGNEBAT et H. QUINIOU, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969 (à paraître).

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet*, 44-*Nantes*,
Loire-Atlantique.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de bis-(alkylthio)-1.1 hydroxy-5 pentanes à partir des sulfures d'alkyle et d'α-tétrahydropyrannyle et de l'α-hydroxy-tétrahydropyranne.* Note (*) de MM. **Louis Bassery**, **Christian Leroy** et **Marius Martin**, présentée par M. Henri Normant.

Les sulfures d'alkyle et d'α-tétrahydropyrannyle traités par l'acide bromhydrique gazeux et sec n'ont pas conduit aux dérivés bromés 1-5 par ouverture du cycle tétrahydropyrannyle, mais aux bis-(alkylthio)-1.1 hydroxy-5 pentanes. Leurs structures ont été comparées à celles des mêmes produits obtenus par action d'un thiol sur l'α-hydroxytétrahydropyranne en milieu acide fort.

Les sulfures d'alkyle et d'α-tétrahydropyrannyle [(1), (2), (3)] en milieu acide fort conduisent par ouverture du cycle tétrahydropyrannyle à la formation de bis(alkylthio)-1.1 hydroxy-5 pentanes qui répondent à la formule



Qu'il s'agisse d'un barbotage de HBr ou HCl sec gazeux, de 2 h, dans le sulfure ou d'un traitement, d'une demi-heure, de celui-ci par l'acide chlorhydrique commercial, seuls les thioacétals sont isolés; une importante formation de résines, environ 50 %, accompagne la réaction; les rendements calculés par rapport au soufre sont voisins de 60 à 65 %.

Les quatre premiers termes ont été isolés, leurs structures sont établies par :

— Dosages de soufre et de la fonction alcool permettant le calcul de la masse moléculaire.

— Spectrométrie infrarouge.

— Hydrolyse en milieu acide qui libère l'ω-hydroxypentanal qu'on caractérise par sa dinitro-2.4 phénylhydrazone.

— Décomposition thermique en milieu acide : le chauffage des thioacétals en milieu acide (H_3PO_4) libère le thiol, isolable par distillation, qu'on caractérise par son dérivé cristallisé obtenu par réaction sur le 2.4-dinitrochlorobenzène en milieu basique.

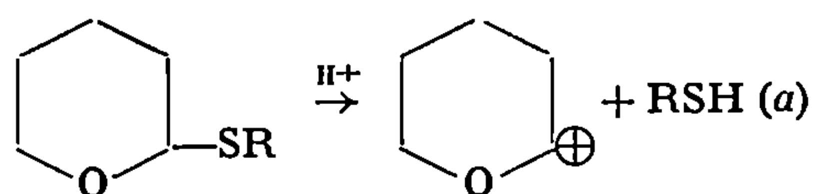
Les réfractions moléculaires calculées sont très voisines des valeurs théoriques.

TABLEAU.

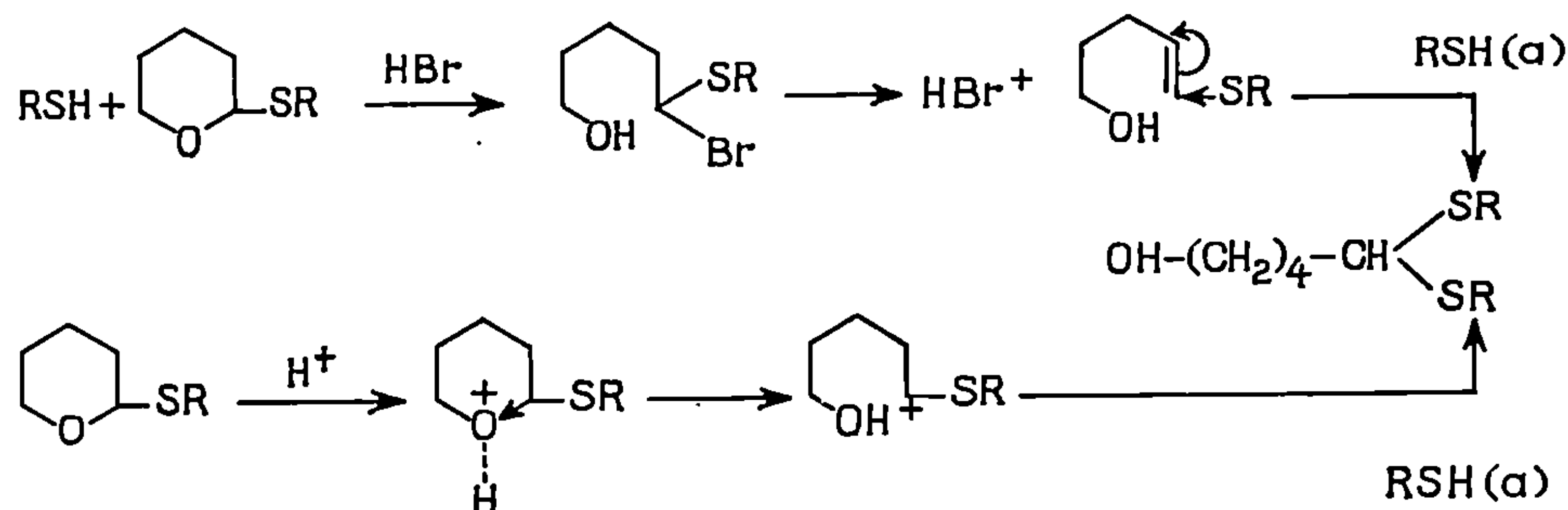
$OH(CH_2)_4—CH(SR)_2$		$R = CH_3$.	$R = C_2H_5$.	$R = C_3H_7$	$R = C_4H_9$.
É (°C/mm Hg)		105-106/0,5	122/0,8	134-135/0,9	132-133/0,8
n_D^{20}		1,5311	1,5177	1,5093	1,5054
% S	trouvé	34,8	30,7	27,2	24,3
	théorique	35,6	30,7	27,2	24,3
R. M.	calculée	51,9	61,2	70,5	79,9
	théorique	52,1	61,5	70,7	80,5

Les thioacétals sont des liquides visqueux, incolores, d'indice de réfraction élevé, d'odeur âcre possédant des points d'ébullition élevés comme le témoigne le tableau.

Il est vraisemblable que l'ion tétrahydropyrannylium soit responsable de la formation des résines selon

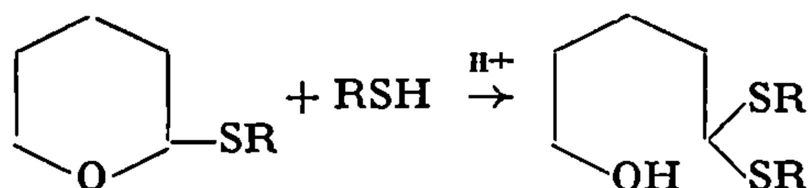


et que le chemin réactionnel obéisse à l'un des deux mécanismes suivants :



De ces composés, dont seul celui où $R = -C_2H_5$ a été obtenu à notre connaissance ([4]) deux synthèses ont été mises au point par action d'un thiol, soit le sulfure d'alkyle et d'α-tétrahydropyrannyle lui correspondant, soit sur l'α-hydroxytétrahydropyranne.

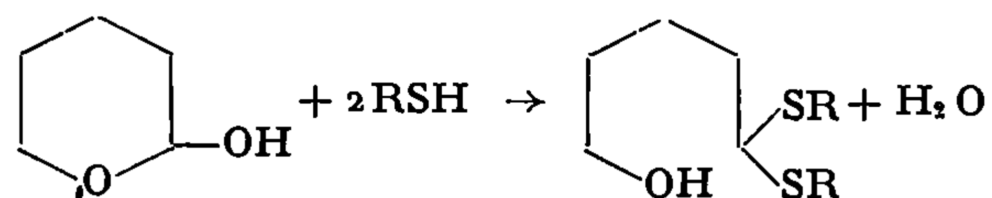
1° *Action d'un thiol sur les sulfures d'alkyle et d'α-tétrahydropyrannyle.* — Par action des thiols sur les sulfures d'alkyle et d'α-tétrahydropyrannyle en milieu très acide (12 cm^3 d'acide chlorhydrique commercial pour 0,1 mole de réactant) suivant la réaction



les thioacétals sont préparés avec d'excellents rendements (85-91 %) sans formation de résines en 1 h de contact.

2° *Action d'un thiol sur l'α-hydroxytétrahydropyranne.* — C.D. Hurd et W. H. Saunders ([4]) obtiennent le bis-(éthylthio)-1.1 hydroxy-5 pentane par réaction de l'éthane thiol sur l'α-hydroxytétrahydropyranne qu'ils considèrent présent dans le milieu sous sa forme tautomère ω-hydroxypentanal. Ainsi nous faisons réagir 0,2 mole de thiol sur 0,1 mole

d'α-hydroxytétrahydropyranne pendant 2 h en présence de 20 cm^3 d'acide chlorhydrique 8 N selon la réaction

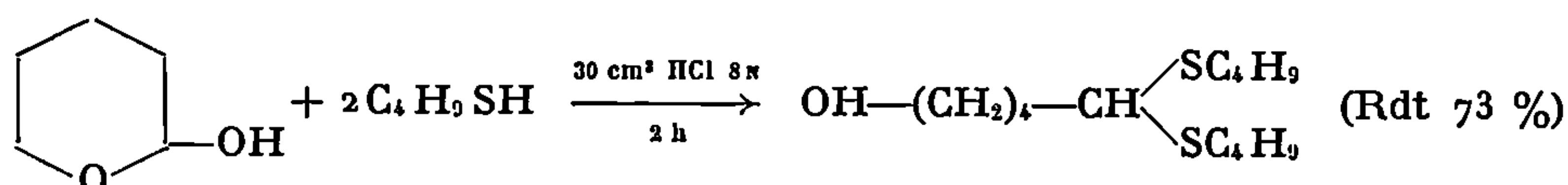


Les quatre thioacétals ont aussi été synthétisés avec de bons rendements (88 %) de cette façon.

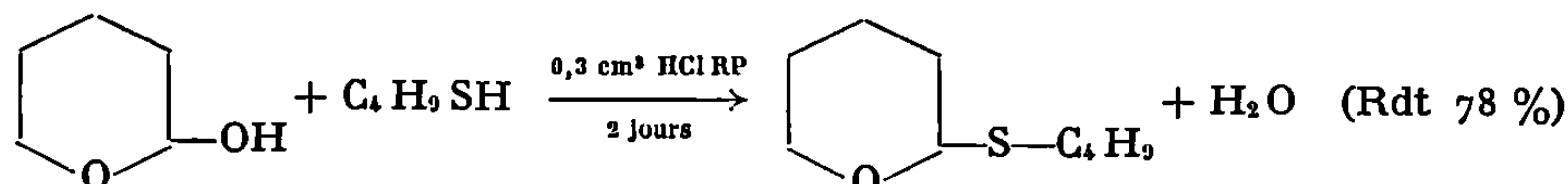
Dans tous les cas la distillation permet d'isoler une fraction de tête identifiée comme étant le sulfure d'alkyle et d'α-tétrahydropyrannyle. A ce titre, des essais complémentaires ont été effectués. De l'influence du temps de réaction et de l'acidité du milieu nous pouvons déduire :

— que le cycle s'ouvre en milieu nettement acide et que cette ouverture se fait vraisemblablement après substitution de —OH par le groupement —SR;

— qu'en milieu peu acide il est possible d'obtenir des sulfures d'alkyle et d'α-tétrahydropyrannyle par substitution du groupement —OH par —SR. Deux exemples illustrent ceci

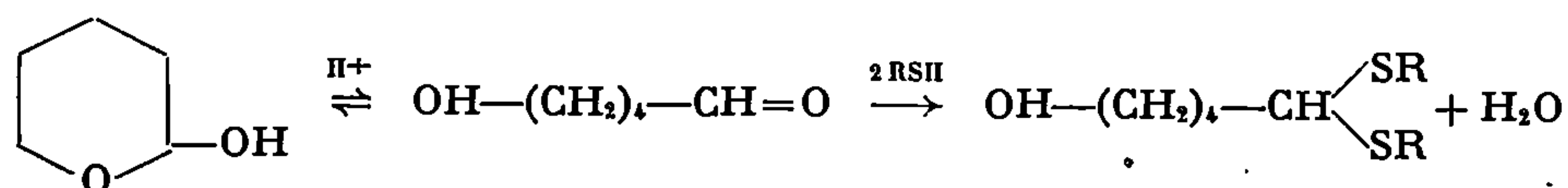


il n'y a pas de sulfure.



la forme thioacétal n'apparaît pas.

De plus, il est plausible qu'en milieu fortement acide la formation des thioacétals à partir de l'α-hydroxytétrahydropyranne se fait non seulement par addition classique des thiols sur les dérivés carbonylés suivant l'interprétation de Hurd et Saunders (4) :



mais qu'un mécanisme faisant intervenir le stade sulfure n'est pas exclu, celui-ci apparaissant même dans un milieu très acide en début de réaction comme semble le montrer l'expérience suivante : 0,2 mole de thiol C_4H_9SH sont mises en présence de 0,1 mole d'α-hydroxytétrahydropyranne avec 20 cm^3 d'acide chlorhydrique 8 N. La réaction est reconduite trois

fois, chaque essai dure respectivement 15, 30 et 45 mn, nous obtenons les proportions suivantes en forme « thioacétal » et en forme « sulfure » :

Temps de réaction (mn).	$OH-(CH_2)_4-CH(SC_4H_9)_2$	2-(SC_4H_9)-tétrahydropyranne ($-S-C_4H_9$)
15	9 %	91 %
30	13,2 »	86,8 »
45	21 »	79 »

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) W. E. Parham et M. Delaitch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4962.

(2) E. L. Eliel, B. E. Nowak et R. A. Daignault, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1965, p. 2448.

(3) F. Kipnis et J. Ornfelt, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 822.

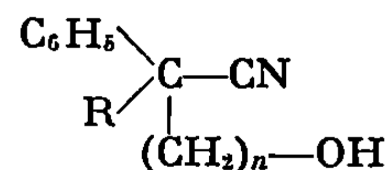
(4) Ch. D. Hurd et W. H. Saunders, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5324.

(*Laboratoire de Chimie organique III,*
Faculté des Sciences de Lille,
B. P. n° 36,
59-*Lille-Distribution, Nord.*)

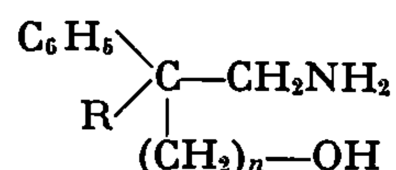
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse d'aminoalcools disubstitués des séries des ω-amino-pentanol, -hexanol ou -heptanol.* Note (*) de Mlle **Monique Le Gall** et M. **François Salmon-Legagneur**, transmise par M. Henri Normant.

Description de quelques aminoalcools nouveaux et de leurs dérivés, du type $NH_2CH_2—(C_6H_5)C(R)—(CH_2)_n—OH$ pour $R = C_6H_5$, $C_6H_5—CH_2$, C_2H_5 et $n = 3, 4, 5$.

La réduction par $LiAlH_4$ au sein de l'éther anhydre des nitriles-alcools du type



dont la préparation a été indiquée dans une Note précédente [1], conduit avec des rendements de 65 à 90 % aux aminoalcools correspondants :



La réduction a été effectuée pour $R = C_6H_5$, $C_6H_5CH_2$, C_2H_5 et $n = 3, 4, 5$.

La quantité d'hydrure de lithium et d'aluminium utilisée est de 2 moles par mole de nitrile à réduire [2] et la réaction s'effectue par addition lente de la solution éthérée de nitrile-alcool à la suspension de $LiAlH_4$. Le reflux de l'éther est maintenu 2 h après addition totale du nitrile.

Les aminoalcools se présentent après distillation sous forme de liquides très visqueux. A la longue certains se prennent lentement en masse et peuvent être alors recristallisés dans un mélange hydroalcoolique.

Leurs constantes sont résumées dans le tableau I ci-après :

TABLEAU I.

Aminoalcools.

n.	R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	F (°C).
3	C_6H_5	$C_{17}H_{21}NO$	192/0,8	90
	$C_6H_5CH_2$	$C_{18}H_{23}NO$	204-206/0,8	68-70
	C_2H_5	$C_{13}H_{21}NO$	154-156/0,6	—
4	C_6H_5	$C_{18}H_{23}NO$	198-200/0,6	79-80
	$C_6H_5CH_2$	$C_{19}H_{25}NO$	186-190/0,6	110
	C_2H_5	$C_{14}H_{23}NO$	150-154/0,4	—
5	C_6H_5	$C_{19}H_{25}NO$	196-198/0,3	74
	$C_6H_5CH_2$	$C_{20}H_{27}NO$	218-220/0,8	—
	C_2H_5	$C_{15}H_{25}NO$	160-162/0,6	—

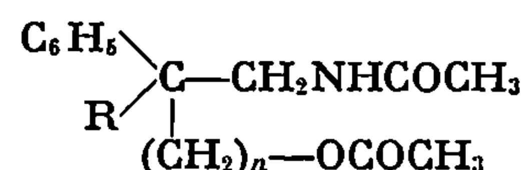
Par barbotage d'un courant de HCl sec dans une solution éthérée de ces aminoalcools on obtient les chlorhydrates correspondants. Après lavage à l'éther ces chlorhydrates peuvent être recristallisés dans un mélange éther-acétone ou dans l'eau, ils se décomposent au chauffage et de ce fait ne présentent pas de fusion nette. Leurs constantes sont rassemblées dans le tableau II ci-après :

TABLEAU II.

Chlorhydrates des aminoalcools.

n.	R.	Formule brute.	F (°C).
3	C_6H_5	$C_{17}H_{22}NOCl$	188-190
	$C_6H_5CH_2$	$C_{18}H_{24}NOCl$	210
	C_2H_5	$C_{13}H_{22}NOCl$	124
4	C_6H_5	$C_{18}H_{24}NOCl$	140 (déc.)
	$C_6H_5CH_2$	$C_{19}H_{26}NOCl$	160-162
	C_2H_5	$C_{14}H_{24}NOCl$	Huileux
5	C_6H_5	$C_{19}H_{26}NOCl$	206-208
	$C_6H_5CH_2$	$C_{20}H_{28}NOCl$	164-166
	C_2H_5	$C_{15}H_{26}NOCl$	Huileux

L'action de l'anhydride acétique en excès sur les aminoalcools conduit aux dérivés diacétylés correspondants :



Ces dérivés sont obtenus après distillation et se présentent alors sous forme d'huiles extrêmement visqueuses. Certains cristallisent et sont recristallisés dans un mélange hydroalcoolique ou éther-éther de pétrole.

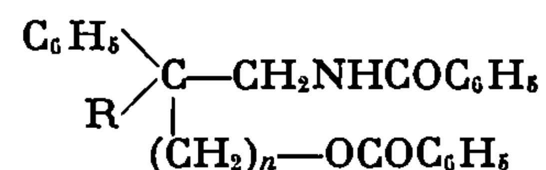
Les constantes de ces dérivés diacétylés sont rassemblées dans le tableau III ci-après :

TABLEAU III.

Dérivés diacétylés des aminoalcools.

n.	R.	Formule brute.	É (°C/mm Hg).	F (°C).
3	C_6H_5	$C_{21}H_{25}NO_3$	–	98
	$C_6H_5CH_2$	$C_{22}H_{27}NO_3$	226-228/0,4	–
	C_2H_5	$C_{17}H_{25}NO_3$	208-210/1	–
4	C_6H_5	$C_{22}H_{27}NO_3$	–	95
	$C_6H_5CH_2$	$C_{23}H_{29}NO_3$	224-226/0,6	–
	C_2H_5	$C_{18}H_{27}NO_3$	204-206/1	–
5	C_6H_5	$C_{23}H_{29}NO_3$	–	100
	$C_6H_5CH_2$	$C_{24}H_{31}NO_3$	224-226/0,4	–
	C_2H_5	$C_{19}H_{29}NO_3$	200-202/0,3	

Pour R = C_6H_5 et n = 3, 4, 5 nous avons préparé les dérivés dibenzoylés



par action du chlorure de benzoyle en présence de pyridine sur les aminoalcools correspondants. Ces dérivés ont été recristallisés dans un mélange hydroalcoolique. Le tableau IV suivant donne les caractéristiques de ces dérivés.

TABLEAU IV.

Dérivés dibenzoylés des aminoalcools pour R = C_6H_5.

n.	Formule brute.	F (°C).
3....................	$C_{31}H_{29}NO_3$	125-126
4....................	$C_{32}H_{31}NO_3$	143-144
5....................	$C_{33}H_{33}NO_3$	93-94

Nous poursuivons actuellement l'étude de ces aminoalcools et de leurs dérivés qui fera l'objet de publications ultérieures.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) F. SALMON-LEGAGNEUR et M. LE GALL, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3421.

(2) H. E. ZAUGG et B. W. HORROM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 292.

(*Laboratoire de Chimie organique A,*
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes-Beaulieu, Ille-et-Vilaine*).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur la teinture « réactive »*. Note (*) de M. Eugène Riesz et Mlle Chantal Heurtel, présentée par M. Henri Normant.

Il a été trouvé que les acides chloro-2 dinitro-3.5 benzènesulfonique, chloro-2 dinitro-3.5 benzoïque et chloro-4 dinitro-3.5 benzoïque, possédant tous les trois un atome de chlore assez mobile, ne réagissent pas avec les fibres végétales, en solution aqueuse légèrement carbonatée, tandis qu'ils entrent en réaction avec les fibres animales et le polyamide nylon, en les teignant en nuances jaunes. Il semble qu'un atome de chlore mobile, directement lié à un carbone cyclique, doit appartenir à une molécule pouvant s'approcher suffisamment (par liaison hydrogène) des groupes OH de la cellulose, afin de réagir avec l'un d'eux, plutôt qu'avec l'eau.

La teinture des fibres végétales, par des colorants directs et des colorants de cuve sous forme réduite, résulte d'un rapprochement du colorant et de la macromolécule cellulosique, qui aboutit à une association, soit par liaison hydrogène, soit par des forces polaires, tandis que la teinture dite « réactive » consiste dans une réaction, en solution aqueuse, entre un colorant et une fibre cellulosique, pour former, grâce à certains groupes actifs une liaison de covalence. Ces groupes dits « réactifs » sont p.e. des halogènes mobiles, des restes $-CH_2-CH_2-O-SO_3Na$,

$$-CH_2-CH_2-O-SO_2-CH_3,\quad -SO_2-CH=CH_2,\quad -N\!\left\langle\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}\right.,\quad \begin{matrix}-CH-CH_2\\ \diagdown O \diagup\end{matrix}$$

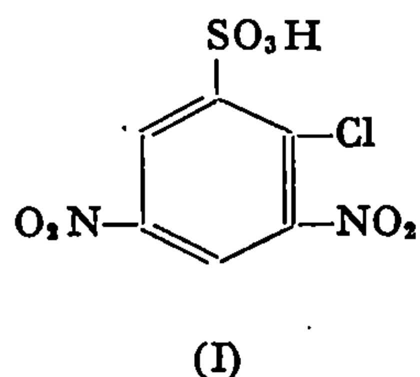
et d'autres. Alors que les restes vinylsulfonique, aziridinique et époxy s'additionnent purement et simplement à un groupe OH de la cellulose, (les deux derniers groupes cycliques par ouverture du cycle), les autres réagissent sur un OH de la cellulose par double décomposition.

Les colorants réactifs ont été découverts et reconnus comme tels par les Établissements « Imperial Chemical Industries », après que des dérivés triaziniques, solubles dans l'eau, contenant au moins un atome de chlore mobile, des restes azoïques et appartenant à la série des colorants réactifs, eussent été longtemps considérés comme des colorants directs ([1]), sans qu'ait été remarqué le rôle de l'atome de chlore réagissant avec un groupe OH cellulosique. Évidemment des colorants azoïques de cette série, ne possédant pas d'atome de chlore sur le cycle triazinique, s'associent seulement avec la cellulose et sont donc des colorants directs.

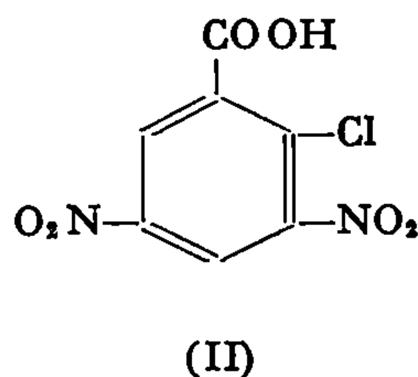
On a constaté, plus tard ([2]), que des atomes de chlore, appartenant au cycle pyrimidique auquel des restes colorés avaient été fixés auparavant, réagissent de la même manière, avec les groupes OH de la cellulose, que les chlores triaziniques. En plus, on a trouvé que des dérivés pyrimidiques et triaziniques, solubles dans l'eau, contenant au moins un chlore mobile, mais pas de restes colorés, réagissent avec la fibre cellulosique, d'une

façon analogue, sans toutefois la teindre. Mais dans le cas des cycles pyrimidiques, la formation de ponts hydrogène, par exemple avec des cycles puriques, dans les acides désoxyribonucléiques (ADN), est un fait admis, de même que l'interférence de certains dérivés triaziniques (par exemple de la triéthylènemélamine) avec les couples purine-pyrimidine des ADN. Il est donc logique d'admettre que la capacité de former des ponts hydrogène, pour les cycles triaziniques comme pour les pyrimidiques, est caractéristique, non seulement dans des phénomènes biologiques, mais aussi dans des phénomènes tinctoriaux.

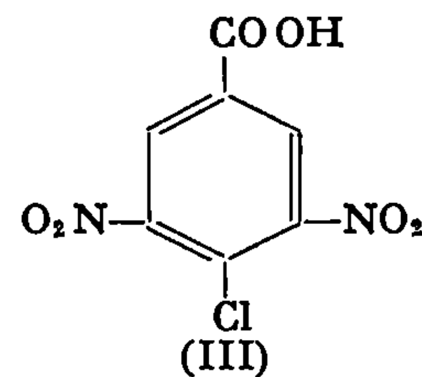
Pour comparer des composés benzéniques, incolores, solubles dans l'eau, possédant un chlore mobile, fixé au cycle, avec les dérivés incolores, réactifs, des deux hétérocycles mentionnés [en excluant les colorants réactifs chlorodinitro-diphénylamino-azoïques de l'ACNA ([3]), dans lesquels le système coloré pourrait avoir facilité la formation de ponts hydrogène], nous avons fait réagir, à pH 8, par addition de $NaHCO_3$ au bain, les acides chloro-2 dinitro-3.5 benzènesulfonique (I), chloro-2 dinitro-3.5 benzoïque (II) et chloro-4 dinitro-3.5 benzoïque (III), pendant 4 h, à une température de 70-80°C, sur le coton et la viscose, dans une concentration de 10 % de ces acides par rapport au poids des fibres.



(I)



(II)



(III)

Après traitement avec les trois acides, les fibres, rincées et savonnées à une température de 60°C, sont restées incolores, ni l'azote, ni le soufre (en cas d'utilisation de l'acide chloro-2 dinitro-3.5 benzènesulfonique) n'ont pu y être décelés; par action de $(NH_4)_2S$, elles ne sont pas teintes en jaune, ce que la formation d'un reste nitranilino sur la fibre, aurait exigé. Les atomes de chlore mobiles des trois acides n'ont donc apparemment pas réagi avec les groupes OH de la cellulose, mais avec l'eau qui s'est teinte en jaune, par formation des acides dinitrophénoliques correspondants.

Par contre, nous avons pu démontrer que les atomes d'halogène mobiles des trois acides mentionnés réagissent facilement, en milieu aqueux, avec les groupes amino des fibres animales, laine et soie naturelle, et avec ceux du polyamide nylon, en les teignant en nuances de jaune à orangé. Nous avons effectué ces teintures, en chauffant, 30 à 40 mn, à 80°C, un bain, aussi bien légèrement acide qu'alcalin (pour démontrer qu'il ne s'agit pas d'une teinture acide), à une concentration égale à 10 % du poids de la fibre. Les teintures obtenues sont très solides au savonnage à chaud. Sur les fibres animales, elles virent au rougeâtre sous l'action du $(NH_4)_2S$

(par formation d'un groupe amino auxochrome). Nous remarquons que l'acide le plus réactif est le chlore-4 dinitro-3.5 benzoïque et son isomère, le moins; les résultats des teintures sont résumés dans le tableau suivant :

Produits (Acides).	Bains de teinture.	Laine.	Soie naturelle.	Nylon.
Chloro-2 dinitro-3.5 benzène-sulfonique.	légèrement acide	Jaune orangé	Jaune	Jaune clair
	légèrement alcalin	Id.	Jaune orangé	Id.
Chloro-2 dinitro-3.5 benzoïque.	légèrement acide	Id.	Pas teinté	A peine teint en jaune
	légèrement alcalin	Id.	Jaune clair	Id.
Chloro-4 dinitro-3.5 benzoïque.	légèrement acide	Orangé	Id.	Jaune œuf
	légèrement alcalin	Orangé-rouge	Jaune plus foncé	Id.

Par contre, si on traite au préalable une solution aqueuse de ces trois acides avec du $(NH_4)_2S$, ces solutions virent au rouge orangé, mais ne teignent plus les fibres, étant donné que l'atome de chlore n'est plus mobile après la réduction d'un groupe nitro en amino, ou bien qu'il a été simplement éliminé par l'action du $(NH_4)_2S$.

En conclusion, il nous semble que le groupe amino des fibres animales et du nylon réagit bien plus facilement avec des atomes de chlore mobiles, liés à un carbone cyclique, d'un composé, en solution aqueuse, que les groupes OH de la cellulose, plus sélectifs. Par ces groupes, qui forment des ponts hydrogène par exemple avec les cycles pyrimidique et triazinique, les atomes de chlore mobiles de ces cycles doivent d'abord être attirés, afin qu'ils ne subissent pas une réaction concurrentielle de l'eau. Ainsi, par double décomposition entre un groupe OH et un chlore mobile, il se formera une liaison de covalence, entre la cellulose et le composé, bien plus stable que l'association par des ponts hydrogène seuls.

(*) Séance du 3 novembre 1969.

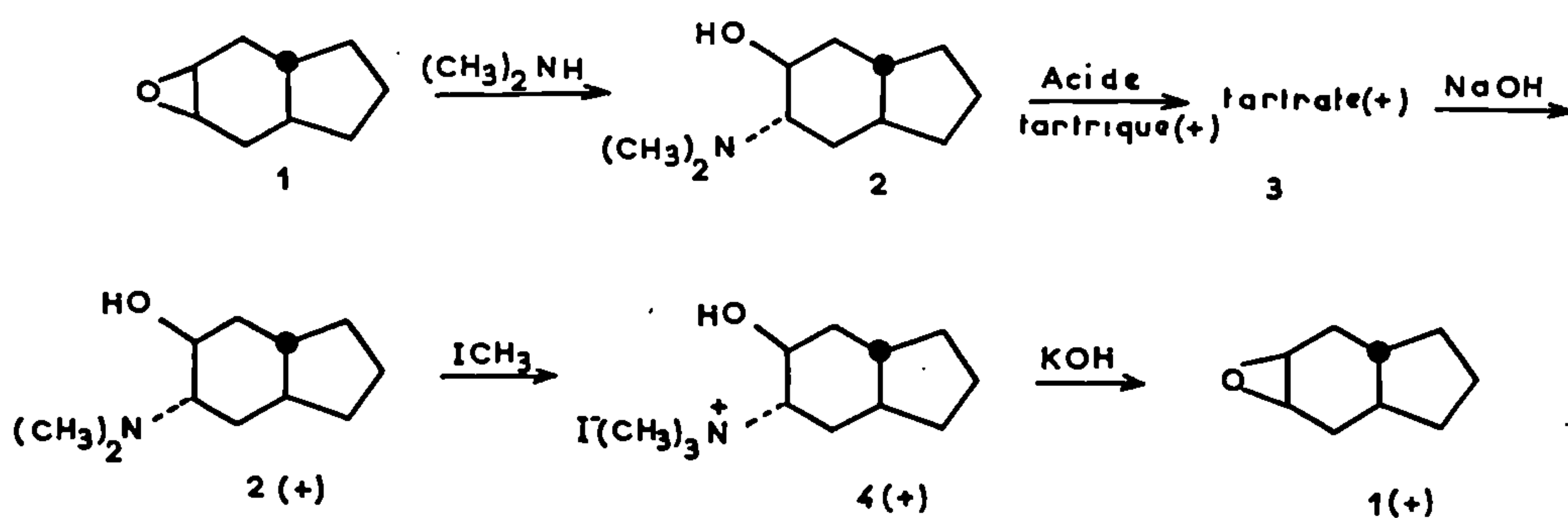
(1) Brevet anglais n° 766.015, 1957; *Chem. Abstr.*, 51, 1957, p. 14275 *f*.
(2) H. Schumacher, *Melliand Text.*, 41, 1960, p. 1548; *Chem. Abstr.*, 55, 1961, p. 9883 *a*.
(3) Brevet belge n° 617.711, 1962; *Chem. Abstr.*, 60, 1964, p. 3134 *b*.

(*Laboratoire de Chimie tinctoriale, Conservatoire national des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, 75-Paris*, 3e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés bicyclo-(4.3.o) nonaniques* trans *optiquement actifs. Dispersion rotatoire des halogéno-4 bicyclo-(4.3.o) nonanones-3* trans (X = F, Cl, Br). Note (*) de M. **Jean-Claude Jallageas** et Mme **Éliette Casadevall**, transmise par M. Max Mousseron.

Dans le cadre d'une étude conformationnelle, la synthèse de dérivés bicyclo-(4.3.o) nonaniques *trans* optiquement actifs a été effectuée. Les courbes de dispersion rotatoire des halogéno-4 bicyclo-(4.3.o) nonanones-3 *trans* ont été enregistrées dans le tétrachlorure de carbone et l'acide acétique; ceci nous a permis de mettre en évidence une solvatation spécifique du fluor à configuration axiale.

Dans des travaux antérieurs [(1), (2)], la déformation d'un cycle en C_6 provoquée par sa jonction 1-2 *trans* avec un cycle en C_5 a été mise en évidence. Afin de déterminer d'une manière quantitative la déformation des angles de liaisons, nous envisageons une étude cristallographique de dérivés bicyclo-(4.3.o) nonaniques *trans*. Ceci nous a conduits à préparer quelques composés optiquement actifs de cette série. La séparation en antipodes optiques a été réalisée par l'intermédiaire des tartrates dibenzoyltartrates du diméthylamino-4 (*a*) bicyclo-(4.3.o) nonanol-3 (*a*) *trans* (3) (schéma) :



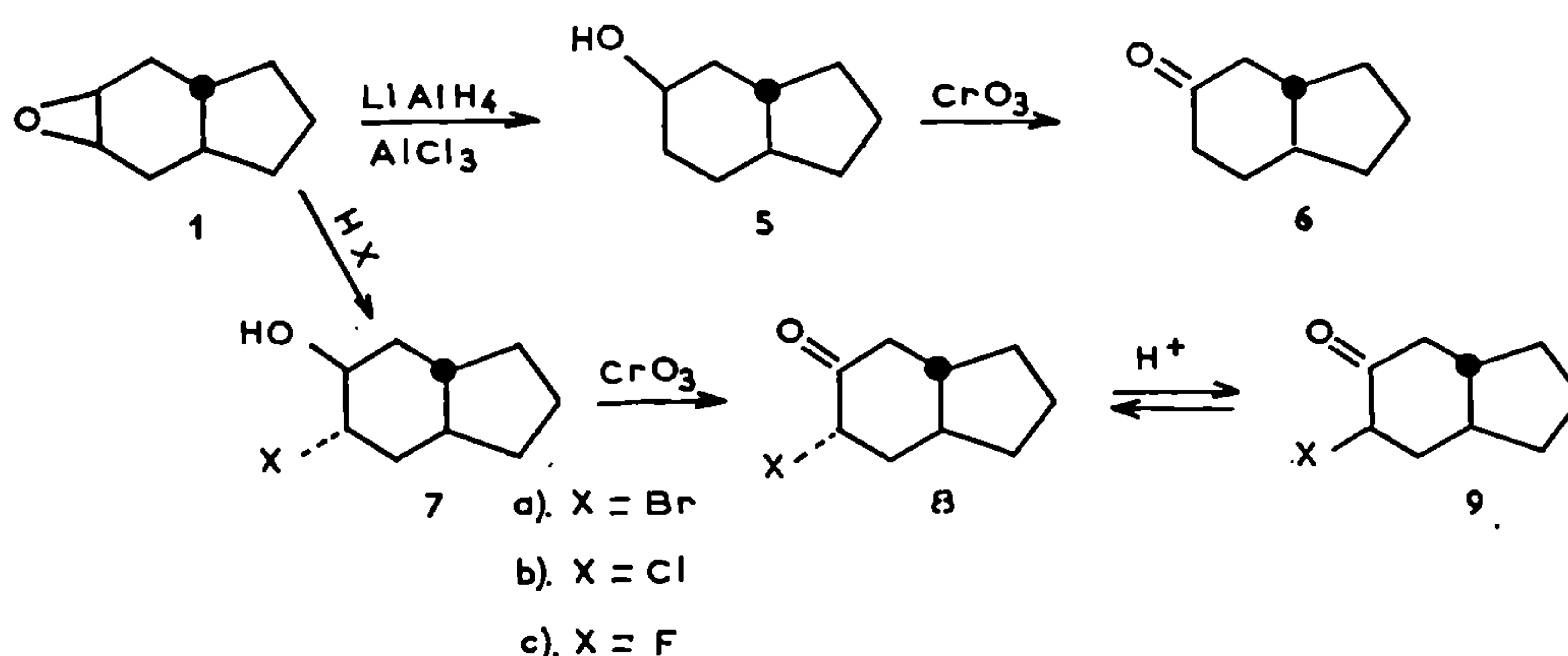
L'aminoalcool 2 en solution dans l'acétone anhydre est traité à chaud, mole à mole, par l'acide tartrique (+) dissous dans le minimum d'éthanol absolu. Un seul diastéréoisomère cristallise après 48 h de repos et, après deux recristallisations dans l'éthanol absolu, le pouvoir rotatoire n'évolue plus : $[\alpha]_D^{25} + 41^o,5$ (H_2O), F 159°. Le traitement par la soude de ce tartrate libère l'antipode droit de l'aminoalcool de départ, 2 (+), F 79°, $[\alpha]_D^{25} + 25^o,6$ (C_2H_5OH).

Par l'intermédiaire de son iodométhylate 3 (+), F 159°, $[\alpha]_D^{25} + 80^o,7$ ($CHCl_3$), on obtient l'isomère droit de l'époxyde 1 (+), $[\alpha]_D^{25} + 74^o,8$ ($CHCl_3$).

Toutefois, la cristallisation du tartrate 2 (+) très hygroscopique est difficile. Pour tourner cette difficulté, il est préférable de dédoubler le composé 2 par l'acide dibenzoyltartrique (—). En utilisant les conditions précédentes, on obtient spontanément le dibenzoyltartrate (—) : $[\alpha]_D^{25}$ — 76° (C_5H_5N), F 179° (C_2H_5OH absolu). Son traitement par la soude libère 2 (+) : $[\alpha]_D^{25}$ + 25°,5 (C_2H_5OH), F 79°.

Nous avons pu préparer les énantiomères gauches des différents composés de cette synthèse en traitant l'aminoalcool régénéré à partir des queues de cristallisation du dibenzoyltartrate (—) par l'acide tartrique (—). On obtient le tartrate 3 (—) qui, après trois recristallisations dans l'éthanol absolu, a un pouvoir rotatoire égal à — 41°,7 (H_2O), F 159° et, par la suite des réactions décrites ci-dessus, à l'antipode gauche de l'époxyde 1 : $[\alpha]_D^{25}$ — 76° ($CHCl_3$).

Les bicyclo-(4.3.0) nonanones-3 et les halogéno-4 bicyclo-(4.3.0) nonanones-3 *trans* épimères, (+) et (—), ont été obtenues selon les processus déjà décrits pour les composés racémiques ([1]) (schéma) :



Les données polarimétriques des énantiomères droits des composés 6, 7, 8 et 9 sont consignées dans le tableau. Les énantiomères gauches obtenus présentent en DR des résultats identiques en valeur absolue et ils ont les mêmes points de fusion. Il nous faut remarquer que ces points de fusion sont supérieurs à ceux des racémiques correspondants, ce qui exclut le type pseudo-racémate pour les composés racémiques.

Les résultats consignés dans ce tableau suscitent plusieurs remarques :

— la cétone 6 (+) a un degré de pureté optique plus élevé que celui de cette même cétone synthétisée par Klyne ([4]) par une méthode différente

Différentes mesures de DR de la bicyclo-(4.3.0) nonanone-3 (+) *trans* effectuées dans le méthanol présentent des divergences qui seraient dues à la présence d'une certaine quantité d'hémicétal. Aussi nous

avons évité d'effectuer les mesures de DR des halogénocétones dans ce solvant;

— l'application de la règle de l'octant aux cétones 6, 8 et 9 permet de déterminer leur configuration absolue, à savoir 1 S pour les énantiomères (+) et 1 R pour les énantiomères (—);

— quand on passe de CCl_4 à AcOH, on observe, sauf pour 8 *c*, un déplacement de la courbe de DR vers les faibles longueurs d'onde qui peut être attribué à un effet de solvant [5];

— la fluorocétone axiale 8 *c* présente un effet Cotton négatif d'amplitude faible dans CCl_4, ce qui serait le reflet de la faible polarisabilité du fluor [6].

TABLEAU.

Formule.	F (°C).	Solvant.	$[\alpha]_D^{25}$.	Pic. [Φ].	Pic. λ (nm).	Trou. [Φ].	Trou. λ (nm).	*a*.	λ_0 (nm).
7 *a*......	80	$CHCl_3$	+58°	–	–	–	–	–	–
7 *b*......	62	»	+54	–	–	–	–	–	–
7 *c*......	52	»	+50	–	–	–	–	–	–
6.......	Liq.	CH_3OH	–	+ 2 900	307	— 2 900	265	+ 58	288
		CCl_4	–	+ 2 940	318	— 2 760	272	+ 57	296
		Ac OH	–	+ 3 040	304	— 3 190	262	+ 62	285
8 *a*......	»	CCl_4	–	+14 900	335	—15 630	296	+306	313
		Ac OH	–	+13 100	330	—14 450	292	+276	308
8 *b*......	»	CCl_4	–	+11 940	330	—11 350	281	+233	307
		Ac OH	–	+10 040	324	— 9 950	277	+200	302
8 *c*......	76	CCl_4	–	+ 1 510	270	— 190	330	— 19	317
		Ac OH	–	+ 950	278	+ 250	340	— 7	–
9 *a*......	71	CCl_4	–	+ 3 340	317	— 3 920	270	+ 73	296
		Ac OH	–	+ 3 520	310	— 4 250	264	+ 78	290
9 *b*......	67,5	CCl_4	–	+ 3 550	317	— 3 250	271	+ 68	295
		Ac OH	–	+ 3 400	308	— 3 720	265	+ 71	289
9 *c*......	Liq.	CCl_4	–	+ 3 810	317	— 3 450	272	+ 73	296
		Ac OH	–	+ 3 670	305	— 3 900	264	+ 76	288

D'autre part, lorsque le solvant est l'acide acétique, on observe une augmentation de l'effet Cotton. Un résultat identique a été observé par Mion et Casadevall [6b] dans le cas de la fluoro-3 (*a*) décalone-2 *trans*, et a été attribué à une solvatation spécifique du fluor axial;

— cette solvatation ne se retrouve pas pour la fluorocétone 9 *c* équatoriale [6b].

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) J.-C. JALLAGEAS, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(2) R. GRANGER, P. F. G. NAU et C. FRANÇOIS, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1902.

(3) L. MION, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2950.

(4) P. M. BOURN et W. KLYNE, *J. Chem. Soc.*, 1960, p. 2044.

(5) (*a*) P. CRABBE, *Optical rotatory dispersion and circular dichroism in organic chemistry*, Holden Day, San Francisco, 1965, p. 27 et 83; (*b*) C. COULOMBEAU et A. RASSAT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3752.

(6) (*a*) N. L. ALLINGER et E. L. ELIEL, *Topics in Stereochemistry*, J. Wiley and Sons, New York, 1, 1967, p. 97; (*b*) L. MION, A. CASADEVALL et E. CASADEVALL, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 653.

(*Laboratoire associé au C. N. R. S. n°* 82,
*Faculté des Sciences de Montpellier,
place Eugène-Bataillon,*
34-*Montpellier, Hérault.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS
ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

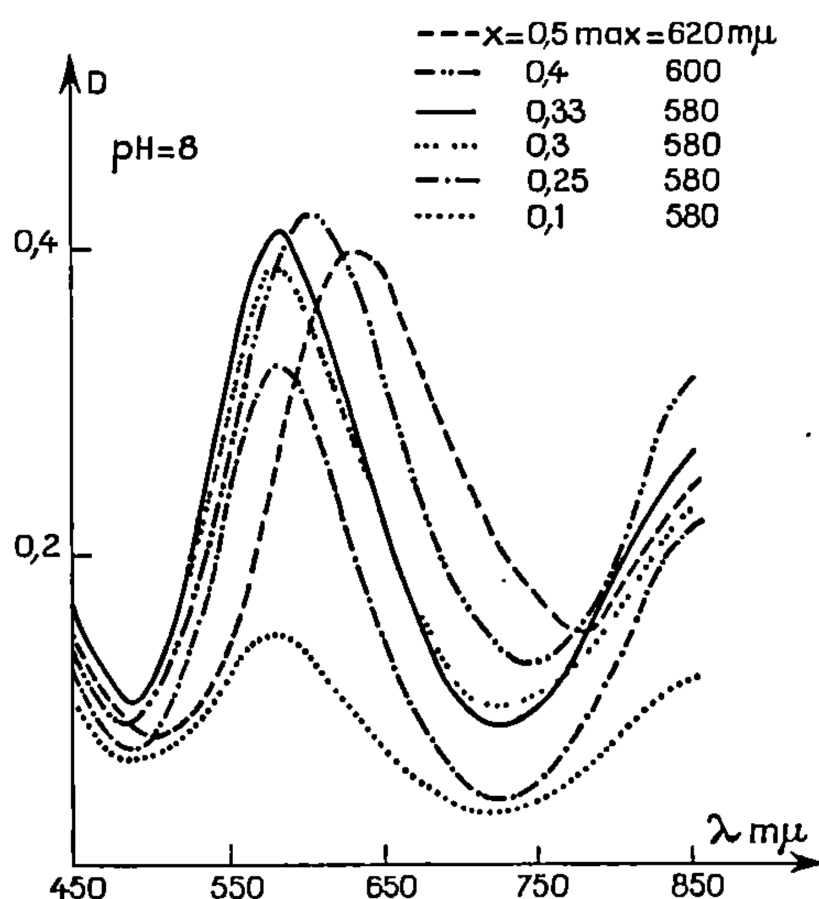
CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des complexes histamine-nickel II en solution et à l'état solide.* Note (*) de M. **Jean-Jacques Bonnet**, Mme **Suzanne Jeannin**, M. **Yves Jeannin** et Mlle **Sabine Rzokiewicz**, présentée par M. Georges Chaudron.

En solution aqueuse, l'étude du système nickel II-histamine a permis de définir les domaines d'existence des complexes et de vérifier leurs formules. A l'état solide, l'analyse chimique, la mesure de la densité et la détermination des paramètres cristallographiques ont pu être réalisées sur les complexes cristallisés.

L'histamine, par l'intermédiaire des complexes qu'elle forme avec certains ions métalliques, joue un rôle important dans plusieurs mécanismes physiologiques. C'est pourquoi des travaux [(1) à (4)] ont été effectués sur divers complexes histamine-métal en solution aqueuse; nous avons pensé qu'il serait intéressant d'en envisager l'extension par une étude cristallochimique. L'étude du système histamine-cuivre II a déjà conduit à des résultats [(5), (6)]; cette Note concerne le système histamine-nickel II.

Nous avons approfondi l'étude en solution, abordée par Nortia (2), afin de déterminer, en fonction du pH, les domaines d'existence des complexes et de vérifier leurs formules. A partir de chlorure de nickel hexahydraté et d'histamine base dissous dans une solution aqueuse de chlorure de potassium 0,5 M à des concentrations exactement connues et voisines de 0,05 mole/l, on effectue des mélanges en proportion nickel/histamine $= x/1-x$, x variant de 0 à 1. Les valeurs de la densité optique sont enregistrées, à l'aide d'un spectrophotomètre « Beckman » DB, dans le domaine de longueurs d'onde où l'histamine n'absorbe pas. La méthode des variations continues nous a conduits aux résultats suivants : à pH inférieur à 4,9, aucun complexe ne se forme. Entre pH 5 et 7,2, les figures 2 et 3 montrent qu'il existe en solution un seul complexe 1-1 de couleur verte. Entre pH 7,3 et 8,5, bien que le nombre des mélanges étudiés ait dû être restreint du fait de la précipitation d'hydroxyde de nickel, il est permis de conclure (*fig.* 4) à la présence du complexe 1-2 (maximum de la courbe 1 à $x = 0,33$) et du complexe 1-1 puisque les courbes 2 et 3 tendent vers un maximum pour $x = 0,5$. La solution bleue présente un maximum d'absorption à 580 mμ (*fig.* 1). Entre pH 8,5 et pH 10,5, les mesures n'ont pu être réalisées pour les mélanges où x est supérieur à 0,3. Cependant, le maximum d'absorption observé pour le mélange $x = 0,1$ ne se déplace plus lorsque le pH varie de 9,5 à 10,5 : il correspond à la longueur d'onde 550 mμ qui peut être considérée comme caractéristique du complexe 1-3 de couleur rose.

Nous avons ensuite essayé d'obtenir les complexes sous forme cristallisée afin d'en réaliser l'analyse chimique, la mesure de la densité et la détermination des paramètres cristallographiques. Bien que le complexe 1-1 ait pu être obtenu à l'état de poudre verte, il ne l'a pas été sous forme de



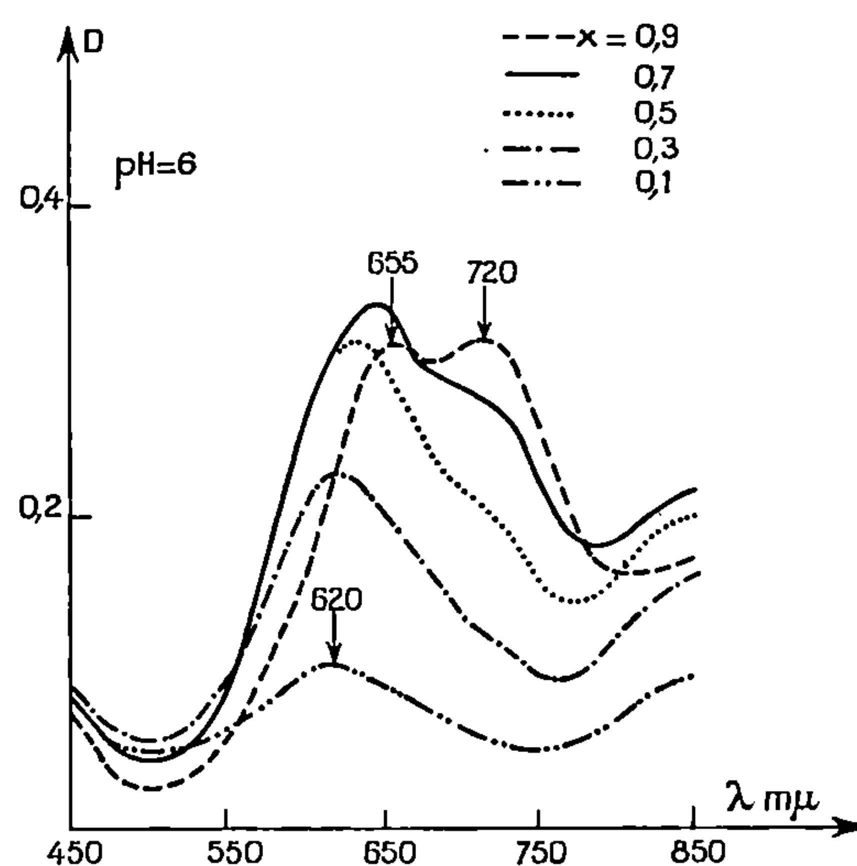


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Spectres d'absorption de divers mélanges histamine-nickel II à pH 8.

Fig. 2. — Spectres d'absorption de divers mélanges histamine-nickel II à pH 6.

monocristaux. Par contre, des monocristaux ont été isolés dans le cas des complexes 1-2 et 1-3, les meilleures conditions expérimentales s'étant avérées les suivantes : dans le cas du complexe 1-2, l'évaporation d'une solution de pH 8 où le perchlorate de nickel et l'histamine se trouvent à la

TABLEAU I.

Résultats d'analyses.

		C %(*).	H %(*).	N %(*).	Cl %(*).	Ni %.
Complexe 1-2 (Anion ClO_4^-).	Valeurs mesurées...	23,9	4,2	16,4	14,1	11,68 ± 0,08
	Valeurs calculées pour 1 H_2O......	24,12	4,05	16,88	14,24	11,79
Complexe 1-3 (Anion ClO_4^-).	Valeurs mesurées...	30,3	4,5	21,1	11,9	9,88 ± 0,08
	Valeurs calculées pour 0 H_2O......	30,45	4,51	21,31	12,01	9,93
Complexe 1-3 (Anion Cl^-).	Valeurs mesurées...	32,3	6,7	22,8	12,8	10,70 ± 0,08
	Valeurs calculées pour 5 H_2O......	32,54	6,68	22,77	12,83	10,61

(*) Les valeurs mesurées sont les valeurs moyennes données par le laboratoire de Microanalyse du C. N. R. S.

concentration 2 M dans les proportions 1-2, permet d'obtenir des plaquettes bleues rectangulaires; dans le cas du complexe 1-3, une solution de pH 10,5 contenant, soit du perchlorate, soit du chlorure de nickel, et de l'histamine à la concentration 0,5 M et dans les proportions 1-3, conduit à des plaquettes roses hexagonales.

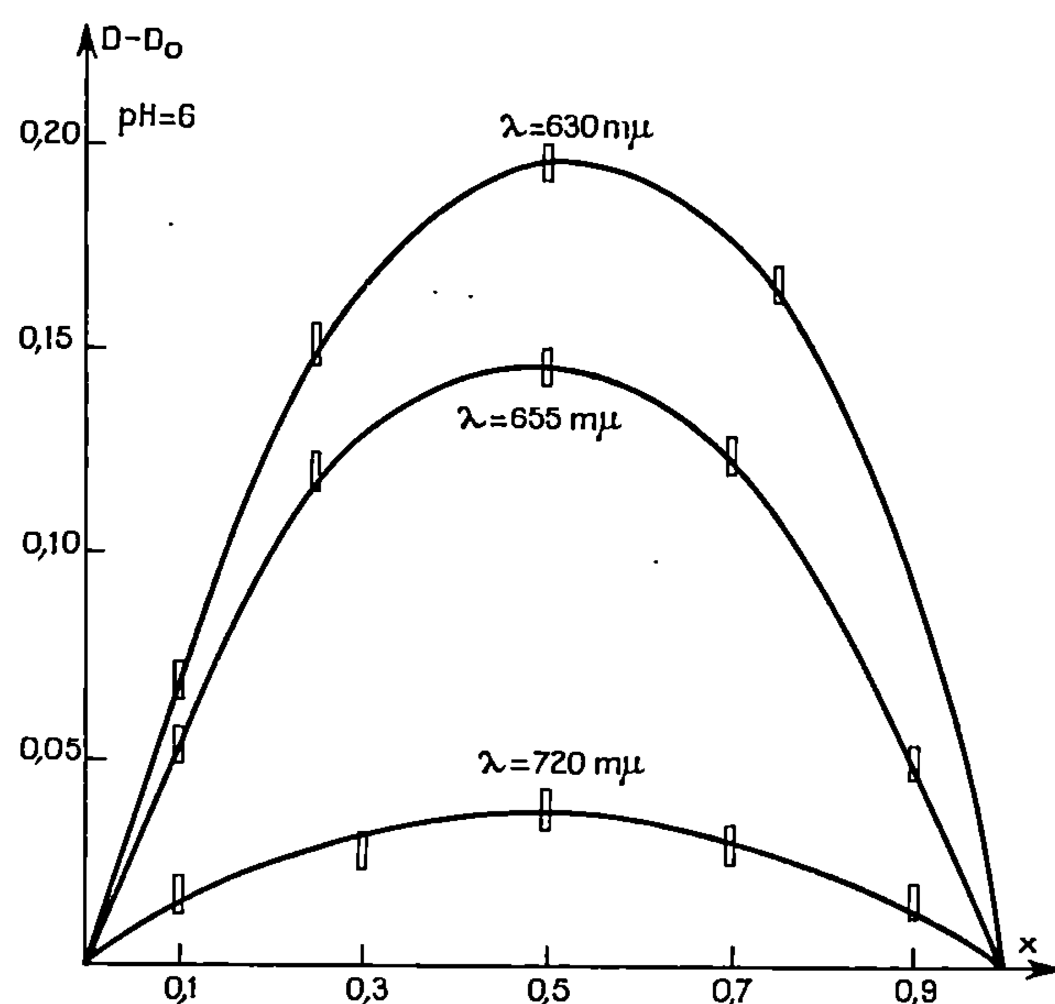


Fig. 3.

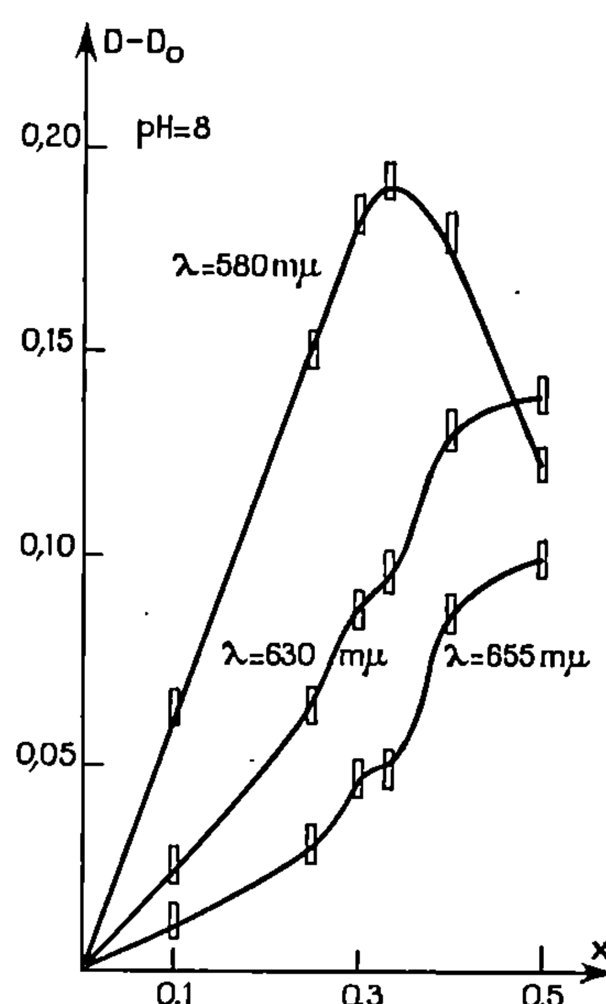


Fig. 4.

Fig. 3. — Variation de la quantité $D - D_0$ en fonction de x à pH 6 (D_0, densité optique d'une solution de Ni^{2+}). Le maximum correspond à $x = 0,5$.

Fig. 4. — Variation de la quantité $D - D_0$ en fonction de x à pH 8.

La quantité de nickel existant dans une masse exactement pesée de cristaux est déterminée par gravimétrie. Si l'on suppose alors connu le nombre de molécules d'histamine d'après l'étude préliminaire en solution, le nombre de molécules d'eau peut être aisément calculé. Celui-ci a d'autre part été vérifié en dosant le carbone, le chlore, l'hydrogène et l'azote. L'observation du tableau I montre que les formules s'écrivent respectivement $[Ni(Hist)_2](ClO_4)_2$, 1 H_2O, $[Ni(Hist)_3]Cl_2$, 5 H_2O et $[Ni(Hist)_3](ClO_4)_2$. La densité des cristaux a été mesurée par flottation. L'étude cristallographique a été effectuée par les méthodes de Laüe et de précession, le rayonnement X étant émis par une anticathode de molybdène. Les résultats obtenus dans ces conditions sont consignés dans le tableau II. Seule l'étude cristallographique du complexe 1-2 est actuellement en cours, celle du complexe 1-3 devant être abordée ensuite. La série de Patterson

TABLEAU II.

	$Ni(Hist)_2(ClO_4)_2, H_2O$.	$Ni(Hist)_2(ClO_4)_2$.	$Ni(Hist)_3Cl_2, 5H_2O$.
Symétrie	Triclinique	Hexagonale	Hexagonale
Paramètres cristallins....	$a = 8,15 \pm 0,03$ Å $b = 14,91 \pm 0,06$ » $c = 8,01 \pm 0,03$ » $\alpha = 105°37' \pm 11'$ $\beta = 90°3' \pm 17'$ $\gamma = 93°37' \pm 14'$	$a = 9,939 \pm 0,005$ Å $c = 29,21 \pm 0,02$ »	$a = 12,809 \pm 0,007$ Å $c = 35,77 \pm 0,02$ »
Extinctions systématiques..	–	$00l$, $l = 2n + 1$	hhl, $l = 2n + 1$
Groupe spatial .	P 1 ou P $\bar{1}$	P 6_3 ou P $6_3/m$ ou P $6_3 22$	P 6_3mc ou P $\bar{6}$ 2c ou P $6_3/mmc$
Volume de la maille (Å³).	936	2 499	5 081
Densité mesurée :			
Liquides utilisés..	CCl_4 et 1.2-$C_2H_4Br_2$	CCl_4 et $CHCl_3$	$CHCl_3$ et $C_{16}H_{34}$
Valeur mesurée...	$1,746 \pm 0,003$	$1,573 \pm 0,004$	$1,444 \pm 0,004$
Nombre calculé de molécules par maille	2,02	3,99	8,01

tridimensionnelle semble montrer que le nickel est coordiné à deux molécules d'histamine par leurs atomes d'azote amine primaire et cétimine, et à la molécule d'eau; l'affinement des paramètres atomiques et thermiques est en voie d'achèvement.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) S. HATEM, *Chimia*, 14, fasc. 4, 1960, p. 97.

(2) T. NORTIA, *Suomen Kemistilehti, Vuosikuta*, 32, 1959, p. 245.

(3) S. BESSON, F. CHRÉTIEN et G. VILLEMIN, *Bull. Soc. Chim. Phar.*, Nancy, n° 67, 1965, p. 24.

(4) J. ZAREMBOVITCH, *Thèse*, Paris, 1965.

(5) J. J. BONNET et Y. JEANNIN, *Acta Crystallographica* (sous presse).

(6) J. J. BONNET et Y. JEANNIN, *VIIIe Congrès de l'Union internationale de Cristallographie*, 1969.

(Département de Chimie inorganique et Laboratoire associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences de Toulouse,
38, *rue des Trente-Six-Ponts,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Adsorption chimique réversible du soufre sur les faces* (110), (100) *et* (211) *du fer*. Note (*) de MM. **Yves Berthier** et **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette étude a permis de préciser l'influence de l'orientation cristalline du métal sur l'adsorption chimique du soufre.

Dans le cadre d'une étude générale poursuivie dans ce laboratoire sur les interactions gaz-métal, l'adsorption réversible du soufre sur le cuivre ([1]), l'argent ([2]) et le nickel ([3]) a été étudiée dans des mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène de compositions telles que le sulfure métallique ne puisse se former.

La détermination avec une précision de l'ordre de 5 % des très faibles quantités de soufre adsorbé était effectuée grâce à l'utilisation de l'isotope 35 radioactif suivant une méthode déjà décrite ([4]). Au cours des études précédentes il avait été observé que dans un domaine assez large de composition de la phase gazeuse correspondant aux teneurs les plus élevées en sulfure d'hydrogène, la quantité de soufre adsorbé en surface atteignait une valeur maximale sensiblement constante. Cet état de saturation était attribué à la formation d'une couche atomique complète. Cette quantité était, aux erreurs d'expériences près, indépendante de l'orientation cristalline du métal et, par conséquent, de la densité superficielle des atomes métalliques.

Ces études ayant porté sur le cuivre, l'argent et le nickel, métaux de type cubique à faces centrées, il était intéressant d'élargir le cadre du phénomène à un métal du type cubique centré.

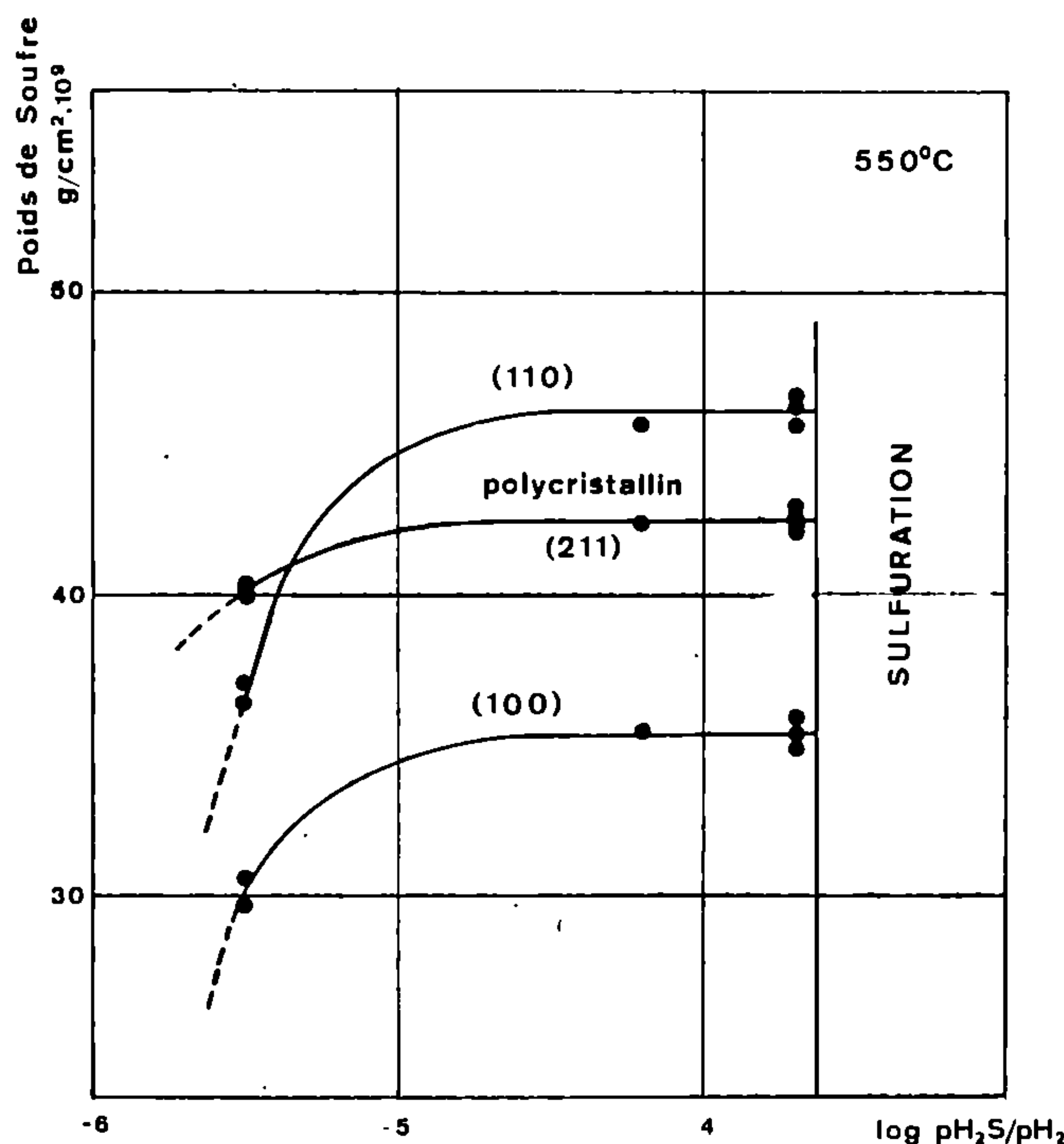
Nous nous sommes proposé dans ce travail de caractériser sur les faces (110), (100) et (211) du fer l'influence de l'orientation cristalline sur l'adsorption du soufre en fonction de la pression partielle de celui-ci dans l'atmosphère gazeuse.

Le fer utilisé était de pureté nominale 99,96 %, les monocristaux préparés par la méthode de l'écrouissage critique, leur orientation déterminée par rayons X. Un polissage électrolytique dans un bain acéto-perchlorique permettait d'enlever les couches de métal perturbées par les traitements mécaniques préalables, nécessaires à la préparation de la surface.

Les échantillons étaient ensuite traités sous hydrogène purifié à la température de l'expérience pendant 2 h, ce traitement ayant pour but d'éliminer la contamination provenant éventuellement du bain de polissage ou l'oxyde formé au cours du passage à l'air. L'hydrogène était remplacé par le mélange réactif hydrogène-sulfure d'hydrogène de composition déterminée. Les phénomènes de ségrégation thermique et d'appauvris-

sement étaient minimisés par circulation des gaz à une vitesse de l'ordre de 450 cm^3/mn.

Un certain nombre d'essais préliminaires furent nécessaires afin de s'assurer que certains facteurs liés à la préparation de la surface métallique ou à la préparation de l'atmosphère gazeuse ne modifiaient pas les quantités de soufre fixé au cours de l'expérience proprement dite.



Précisons qu'à la température choisie pour cette étude (550°C) la solubilité du soufre dans le métal est négligeable. En conséquence, l'activité mesurée en surface après expérience est due uniquement au soufre fixé en surface.

Les résultats obtenus sur les trois faces (110), (100) et (211) du fer sont représentés sur la figure. A la température de l'expérience, le sulfure de fer n'apparaît que pour des rapports de pressions $pH_2S/pH_2 > 2,3.10^{-4}$. On voit que pour des rapports de pressions pH_2S/pH_2 compris entre 10^{-6} et $2,3.10^{-4}$, l'activité superficielle atteint pour chacune des faces une valeur maximale caractéristique de la formation d'une monocouche :

$8,65.10^{14}$ atomes/cm^2 pour la face (110);

$6,66.10^{14}$ atomes/cm^2 pour la face (100);

$7,9\ .10^{14}$ atomes/cm^2 pour la face (211) et polycristaux.

Les résultats obtenus sur polycristaux rendent compte de la contribution d'un grand nombre de faces complexes.

Les valeurs mesurées sur les faces simples sont nettement distinctes d'une orientation à l'autre contrairement à ce qu'on observe dans le cas du cuivre et de l'argent.

On peut expliquer ces différences par le fait que dans le cas du fer, il existe une plus grande différenciation entre les faces due à la structure plus ouverte du réseau cubique centré, laissant prévoir de plus fortes contraintes épitaxiques entre la monocouche et le substrat par suite de la présence d'interstices plus énergétiques capables de fixer les atomes de soufre. On peut admettre que ces contraintes ont une influence non négligeable sur les caractéristiques structurales et par conséquent sur la densité en atomes de soufre de cette monocouche. Des études structurales actuellement en cours au moyen de la diffraction des électrons lents sur ces couches d'adsorption semblent confirmer une telle hypothèse ([5]).

Par ailleurs, des expériences faites à des températures plus basses nous ont permis de vérifier que, comme il avait été constaté sur le cuivre, l'argent et le nickel, la valeur maximale obtenue pour chaque face est la même quelle que soit la température.

Lorsque la pression partielle de sulfure d'hydrogène du mélange gazeux devient plus faible la différenciation entre les faces se manifeste également. Le passage des faibles taux de recouvrement à la formation d'une monocouche est d'autant plus brusque que la face observée est plus dense. Ce résultat a déjà été signalé à propos de l'étude de l'adsorption du soufre sur l'argent.

Il ne nous a pas été possible de décrire une partie plus importante des isothermes; en effet, pour des rapports de pressions pH_2S/pH_2 inférieur à $2{,}9.10^{-6}$, la trop faible teneur en sulfure d'hydrogène de l'atmosphère gazeuse rend incertains les résultats obtenus. En particulier, la pression du réactif devient du même ordre de grandeur que la pression résiduelle atteinte au cours des opérations préliminaires d'évacuation de l'appareil et l'on peut craindre une influence déterminante des impuretés présentes dans la phase gazeuse.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

([1]) J. OUDAR, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4003.
([2]) J. BÉNARD, J. OUDAR et F. CABANE-BROUTY, *Surface Science*, 3 octobre 1965, p. 359.
([3]) M. PERDEREAU, *Colloque C.N.R.S. « Structure et Propriétés des Surfaces des Solides »*, 1969 (sous presse).
([4]) J. BÉNARD et J. F. LAURENT, *J. Chim. Phys.*, 1956, p. 593.
([5]) J. OUDAR et E. MARGOT, *Colloque C.N.R.S. « Structure et Propriétés des Surfaces des Solides »*, 1969 (sous presse).

(Laboratoire de Chimie appliquée,
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude dilatométrique de la wüstite solide à l'intérieur de son domaine d'existence.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Bars** et **Claude Carel**, présentée par M. Georges Champetier.

1. Existence d'une frontière entre deux variétés de wüstite a haute température. — Dans l'espace à trois dimensions x, T et $\overline{G}_{O_2}$ où x désigne la variable de composition de la wüstite FeO_x, T la température absolue et $\overline{G}_{O_2}$ le potentiel chimique de l'oxygène, il a été montré [1] que le domaine d'existence de l'oxyde est constitué de trois surfaces correspondant à trois variétés notées W_1, W_2 et W_3, se coupant deux à deux. Les projections des intersections sur le plan xOT sont des hyperboles équilatères tracées en trait plein sur la figure. L'équation de l'une d'elles, frontière entre W_1 et W_2, a été notée précédemment $x'(T)$ [2]. La fonction inverse peut s'écrire

$$T = \frac{1363,8\,x - 1462,1}{0,93348\,x - 1}. \tag{1}$$

Lors d'une étude précédente, nous avons mis en évidence la frontière W_2/W_3 à l'aide de la méthode dilatométrique dont nous avons précisé les modalités de mise en œuvre dans le cas de l'étude d'un changement de phases du deuxième ordre de la wüstite [1].

Récemment, B. E. F. Fender et F. D. Riley [3] ont confirmé, par mesure de forces électromotrices, l'existence de deux frontières entre trois variétés et elles sont en bon accord avec les résultats théoriques ci-dessus. Elles sont portées sur la figure.

2. Étude expérimentale de la frontière entre W_1 et W_2. — La présente étude a été effectuée avec un dilatomètre Chévenard permettant d'atteindre la température de fusion de l'oxyde et de multiplier par 1530 les variations de longueur de l'échantillon solide. Celui-ci est mis en équilibre dans le domaine présumé de W_1, puis est refroidi régulièrement à une vitesse de 25°C/h sous une pression d'oxygène connue. Des essais réalisés par chauffage à la même vitesse ont donné des résultats identiques.

Les dilatogrammes sont constitués de segments rectilignes successifs se raccordant en des points anguleux assez marqués pour les compositions proches de celle du point triple de G. Chaudron et moins marqués pour les valeurs élevées de x.

La mesure de la température des points de transition est imprécise en raison du faible étalement de l'échelle des températures; d'autre part,

il est difficile de localiser le début de la transformation. C'est pourquoi, chaque détermination a été répétée plusieurs fois. Les points moyens ainsi obtenus sont portés sur la figure. Le segment vertical relatif à chacun d'eux représente l'intervalle de confiance de la moyenne arithmétique

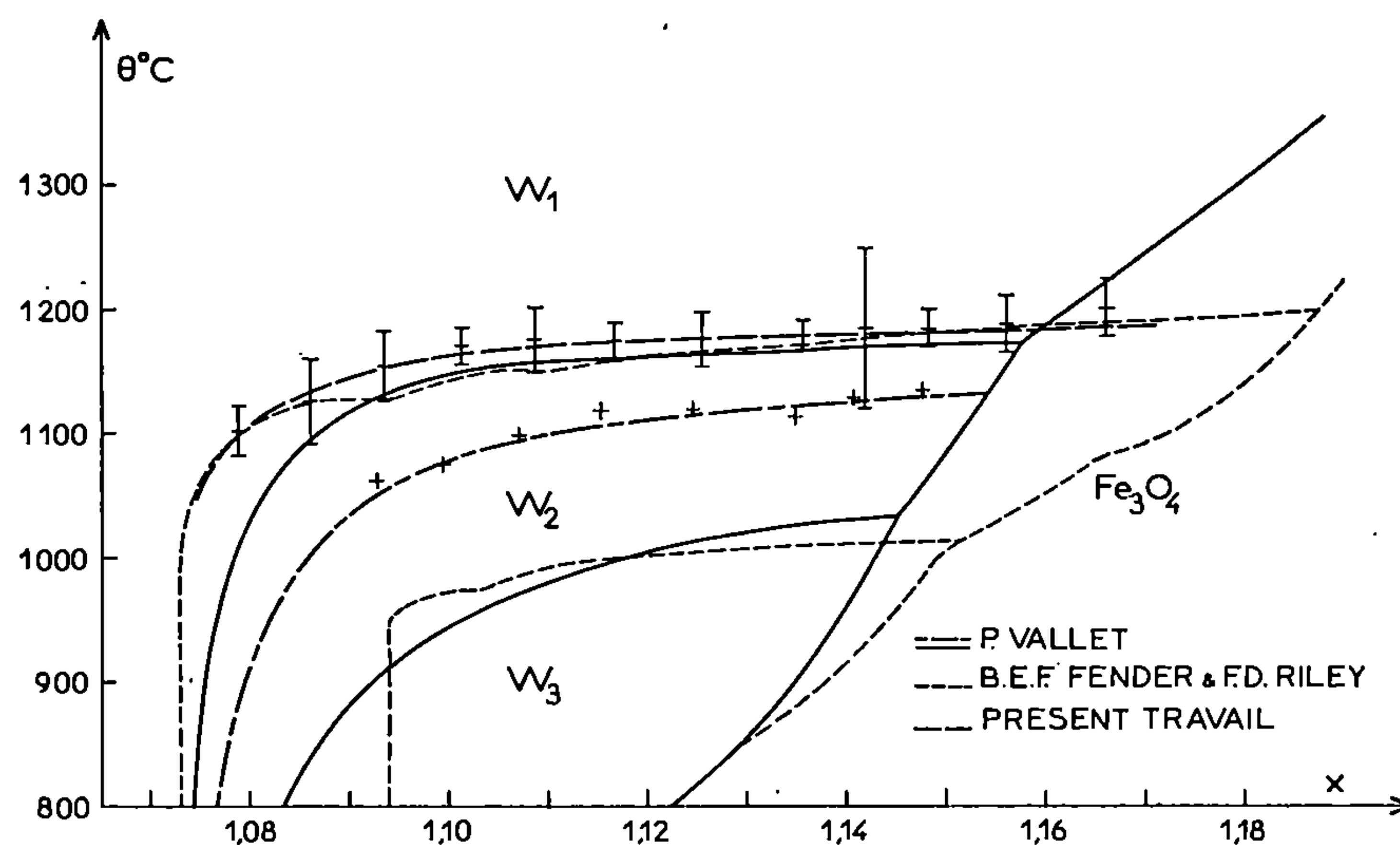


Diagramme d'état de la wüstite solide FeO_x dans les coordonnées température Celsius θ, variable de composition x.

des valeurs de T obtenues pour une même composition, celle-ci étant déduite des résultats antérieurs ([4]).

La courbe en trait pointillé sur la figure a été déterminée par la méthode des moindres carrés. Elle a pour équation

$$\text{(2)} \qquad T = \frac{1372,8\,x - 1467,6}{0,93597\,x - 1}.$$

Elle fait correspondre à chaque point expérimental un intervalle de confiance statistique de $\pm$ 39°K, au seuil de probabilité usuel de 0,05. Elle est voisine de l'équation (1) et caractériserait donc bien le passage de W_1 à W_2 et inversement. Elle est en bon accord avec la frontière expérimentale des auteurs déjà cités ([3]).

Remarques. — Des transformations ont été observées fréquemment sur la frontière métastable W_1/W_3. Les points correspondants sont portés sur la figure.

— Des transformations dont l'explication ne peut être trouvée dans le diagramme d'état ont parfois été obtenues à la température moyenne de 1008°C indépendamment de la composition. Il pourrait s'agir d'une « barrière de métastabilité » déjà signalée ([5]).

— Un point expérimental relatif à la transformation W_1/W_2 se trouve à l'extérieur du domaine limité par la frontière avec la magnétite définie antérieurement ([6]) et tracée en trait plein sur la figure, mais ce point appartient au domaine limité par la frontière en trait pointillé ([3]).

(*) Séance du 12 novembre 1969.

([1]) C. Carel et P. Vallet, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3281.
([2]) P. Vallet et P. Raccah, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3679.
([3]) B. E. F. Fender et F. D. Riley, *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 1969, p. 793.
([4]) P. Vallet et P. Raccah, *Rev. Métall.* (Mém. scient.), 62, 1965, p. 1.
([5]) P. Vallet, M. Kleman et P. Raccah, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 136.
([6]) P. Vallet, *Comptes rendus*, 261, 1965, p. 4396.

(*Laboratoire de Chimie générale* A,
Faculté des Sciences,
avenue du Général-Leclerc,
35-*Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Comportement du verre, avant et après siliconage, vis-à-vis de certains composés gazeux adsorbables.* Note (*) de M. **Jacques Villers**, présentée par M. René Truhaut.

Étude, par microcalorimétrie, des phénomènes énergétiques qui se produisent au niveau de la surface d'un verre, avant et après siliconage, lorsqu'il entre en contact avec des vapeurs d'eau, d'acétone, d'alcools ou de carbures.

Nous avons cherché à suivre, en mesurant les quantités de chaleur dégagées par microcalorimétrie, la fixation de vapeurs des substances suivantes : eau, alcools méthylique, éthylique et propylique; acétone, hexane, heptane, benzène et cyclohexane, sur la surface d'un verre avant et après siliconage.

A titre complémentaire, nous avons effectué des essais identiques en prenant comme adsorbant de l'« Aérosil R 972 hydrophobe » ([1]) qui est un gel de silice traité par du diméthylchlorosilane et dont la surface est rendue hydrophobe par la substitution de ponts siloxane aux $=\mathrm{Si}\begin{smallmatrix}\diagup OH \\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ de l'Aérosil. Ce produit possède les propriétés superficielles d'un silicone, d'où son intérêt à titre de référence. Nous avons aussi fait des essais avec de l'« Aérosil 2491 hydrophile » qui est un gel de silice ([1]), pour lequel nous ne donnons ici que le résultat obtenu en présence de vapeur d'eau.

La poudre de verre utilisée est du verre « pyrex » broyé servant à préparer les filtres en verre fritté G_5 de la Société Sovirel. Examinée au microscope, elle se présente sous forme d'éclats de diamètre moyen d'environ 3 à 5 μ.

La surface spécifique de cette poudre, mesurée par la méthode B.E.T. à l'azote liquide, est de 0,6 $m^2.g^{-1}$ lorsqu'il s'agit du verre non siliconé; elle n'est plus que de 0,5 $m^2.g^{-1}$ après siliconage. On peut penser qu'il y a probablement association de certains grains sous l'effet du siliconage, ce qui réduirait la surface de l'ensemble. Cette conclusion est en accord avec l'isotherme d'adsorption-désorption ([2]) qui montre qu'il n'existe pas de pore à la surface du produit initial.

Cette poudre de verre, avant de pouvoir être utilisée, doit subir le traitement suivant : action d'un mélange sulfochromique à saturation dans H_2SO_4 concentré, pendant 8 jours à froid; filtration sur verre fritté; lavage abondant à l'eau bidistillée; séchage à 110° à l'étuve; passage dans un four tubulaire électrique à 400° avec balayage d'un courant d'oxygène pour pyrogéner les traces de substances organiques; refroidissement dans un dessiccateur sous vide pendant 24 h en présence de P_2O_5. Cette poudre qui servira aux essais directs permettra également de préparer le produit siliconé.

TABLEAU.

Chaleurs (exprimées en millijoules) rapportées au mètre carré d'adsorbant.
Température d'expérience : 25°C.

	Poudre de verre (10^{-3} J/m²).	Poudre de verre siliconé (10^{-3} J/m²).	« Aérosil R 972 » hydrophobe (10^{-3} J/m²).	« Aérosil 2491 » hydrophile (***) (10^{-3} J/m²).
H_2O	925 (**)	565 (**)	12 (*)	168 (**)
Alcool méthylique	250 (**)	127 (**)	10 (*)	–
» éthylique	120 (**)	35 (*)	8 (*)	–
» propylique	70 (**)	12 (*)	6 (*)	–
Acétone	50 (**)	11 (*)	5 (*)	–
Hexane	41 (*)	7 (*)	5 (*)	–
Heptane	32 (*)	6 (*)	4 (*)	–
Benzène	85 (**)	11 (*)	7 (*)	–
Cyclohexane	53 (**)	7 (*)	5 (*)	–

(*) ± 1 mJ/m².
(**) ± 10 mJ/m².
(***) L'« Aérosil » hydrophile n'a été étudié qu'en présence de vapeur d'eau.

Le siliconage s'effectue par exposition à froid de la poudre, préalablement réhydratée, aux vapeurs de chlorosilane ([3]) suivie d'un lavage à l'eau et aux solvants organiques, puis étuvage à 150°, complété par un séjour sous vide en présence de P_2O_5 comme dans le cas précédent.

En ce qui concerne l'« Aérosil hydrophobe R 972 » et l'« Aérosil hydrophile 2491 », ils doivent être portés à 110° sous vide pendant 24 h avant d'être utilisés.

MESURES CALORIMÉTRIQUES. — Ces mesures ont été faites sur microcalorimètre à conduction, avec compensation et montage différentiel, de Tian et Calvet ([4]), complété par un galvanomètre et un enregistreur à suiveur de spot.

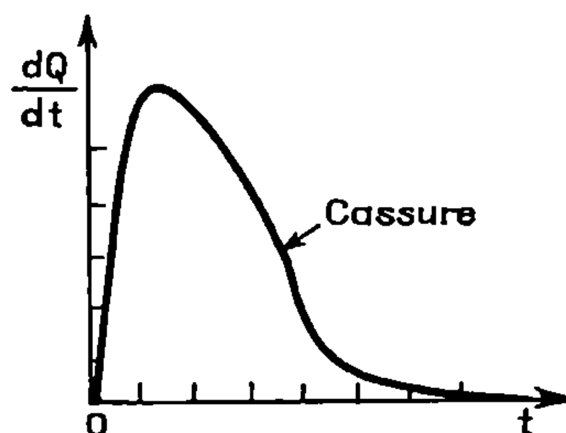
Nous avons eu l'occasion d'utiliser au cours de ce travail :

1° Un microcalorimètre à quatre cellules, deux cellules laboratoires et deux cellules témoins; capacité des cellules : 10 ml de poudre. La sensibilité maximale d'un tel appareil était d'environ 3,6 μW par millimètre de déviation pour un flux constant de chaleur dégagée.

2° Un autre type de microcalorimètre utilisant dans les piles détectrices des thermocouples à semi-conducteurs et dont la plus grande sensibilité correspondait à 0,3 μW/mm. La capacité de ses cellules permettait de travailler sur des échantillons d'environ 25 ml de poudre. Le gain en sensibilité était donc considérable, mais cet appareil ne comportait que deux cellules et sa stabilisation très longue, au moins 24 h en rendait l'emploi plus délicat. C'est cependant avec cet appareil que nous avons effectué les mesures d'énergies inférieures à 50 mJ par mètre carré de poudre.

En cours d'expérience, l'enregistreur inscrit un thermogramme $dQ/dt = f(t)$ dont la surface permet de calculer la quantité de chaleur produite à l'intérieur de la cellule laboratoire.

Préparation et conduite d'une expérience. — La poudre est placée dans la cellule laboratoire fermée par un bouchon parfaitement hermétique. Une toute petite fiole, dont la capacité utile ne dépasse pas 1 ml, traverse ce bouchon et pénètre par sa partie inférieure dans la cellule. Elle doit plonger dans la poudre pour un meilleur échange thermique au niveau du liquide. Grâce à la manœuvre d'un robinet spécial, effectuée de



l'extérieur du calorimètre, il est possible de mettre en communication la vapeur du liquide contenu dans la fiole avec la partie supérieure de la cellule, donc d'amener cette vapeur en contact avec la poudre, ce qui permet une fixation progressive de l'adsorbat. Mais il est indispensable que ne se produise pas le mouillage de la poudre. Pour cela nous avons utilisé, non pas l'adsorbat à l'état pur, mais une solution de ce dernier avec une substance non volatile : dans le cas de l'eau une solution d'acide sulfurique, de glucose ou de glycérine; dans le cas des carbures un mélange avec de l'huile de paraffine, etc. de façon que P/P_{max} soit inférieur à 1.

Il nous est arrivé, dans ces conditions, d'obtenir, avec un réglage très fin du robinet, des thermogrammes présentant une discontinuité (uniquement dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau sur le verre). L'interprétation de ce phénomène reste à trouver. Ce changement de pente correspond à une variation du débit de chaleur et l'on pourrait peut-être penser, dans notre cas, étant donné les valeurs élevées des chaleurs totales de réaction mesurées, qu'il y a passage en ce point d'une adsorption chimique (combinaison) à une adsoption physique (cohésion). Calvet a utilisé de telles discontinuités comme un moyen de mesurer les surfaces spécifiques ([5]).

Essais secondaires. — De plus, nous avons réalisé, pour chaque adsorbat, un essai à blanc en remplissant la cellule laboratoire de billes de verre (de très faible surface par rapport à celle de la poudre), laissant un espace mort égal à celui qui existe dans le cas de la poudre à étudier. On enregistre ainsi un thermogramme de détente qui, dans certains cas, est loin d'être négligeable et dont la surface est retranchée de celle du thermogramme de la poudre.

Remarque. — L'énergie de condensation n'entre pas en jeu dans ces mesures puisqu'elle est compensée par l'énergie d'évaporation de la vapeur au sein de la cellule laboratoire.

Nous avons, enfin, ramené au mètre carré les quantité de chaleur mesurées pour chaque expérience, afin de pouvoir comparer plus facilement les résultats obtenus mentionnés dans le tableau.

CONCLUSION. — Nous avons seulement cherché, dans ce travail, à comparer, en réalisant les mêmes conditions expérimentales et en les rapportant à la même surface, des quantités d'énergies qui se rapprocheraient des chaleurs intégrales d'adsorption.

1° Contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, la surface du verre siliconé semble avoir un pouvoir de fixation toujours diminué, qu'il s'agisse d'une molécule hydrophile ou d'une molécule hydrophobe. Dans le cas du gel de silice à grains très fins (Aérosil) au contraire, la différence pour l'eau entre le produit siliconé et le produit non siliconé est considérable, conformément aux prévisions.

2° Le rapport entre les pouvoirs de fixation du verre ordinaire et du verre siliconé, pour un même adsorbat, est beaucoup plus faible pour les molécules de petite dimention (eau, alcool méthylique) que pour les autres.

Par contre, ce même rapport entre le verre ordinaire et le gel de silice siliconé de référence (Aérosil hydrophobe) est beaucoup plus grand dans le cas de petites molécules.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) Les « Aérosils Hydrophile 2491 et Hydrophobe R 972 » sont fabriqués par « Degussa » à Rheinfelden (Allemagne occidentale). *Chemiker-Zeitung/Chemische Apparatur*, 89, 1965, p. 437-440, cahier 13.

(2) S. J. GREGG et K. S. W. SING, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, London and New York Academic Press, 1967, p. 135.

(3) E. G. ROCHOW, *Introduction à la chimie des silicones*, Trad. Dunod, Paris, 1957, p. 91.

(4) CALVET et PRAT, *Microcalorimétrie. Applications physicochimique et biologique*, Masson, Paris, 1956.

(5) *Ibid.*, p. 235-237.

(*Laboratoire de Physique, Faculté de Pharmacie, 4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Mesure de la tension interfaciale et de la capacité différentielle de la couche double mercure-solution anhydre de perchlorate de sodium dans l'acétonitrile.* Note (*) de M. **Paul Champion**, présentée par M. Georges Champetier.

Les variations de tension interfaciale et de capacité différentielle en fonction du potentiel électrique sont étudiées sur le système mercure-solution électrolytique de perchlorate de sodium dans l'acétonitrile anhydre.

Des précautions expérimentales ont été prises pour s'assurer de l'absence d'eau et d'oxygène dissous. L'influence sur les courbes C(V) de la concentration de l'électrolyte a été étudiée.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit les conditions expérimentales nécessaires à l'établissement des courbes capacité différentielle-potentiel du mercure dans des solutions anhydres de perchlorate de sodium dans l'acétonitrile et l'influence de l'oxygène dissous.

En nous plaçant dans ces conditions, nous avons tenté d'établir des courbes électrocapillaires.

Nos expériences ont montré que le tracé des courbes électrocapillaires du mercure dans les solutions d'acétonitrile par la méthode de l'électromètre capillaire de Gouy avec arrêt du ménisque de mercure dans le capillaire est difficile et peu sûr, les résultats que nous avons obtenus par cette méthode et ceux de Korchinskij [2] nous le confirment. Mais la tension interfaciale peut être atteinte par la mesure de la période de chute des gouttes en fonction du potentiel.

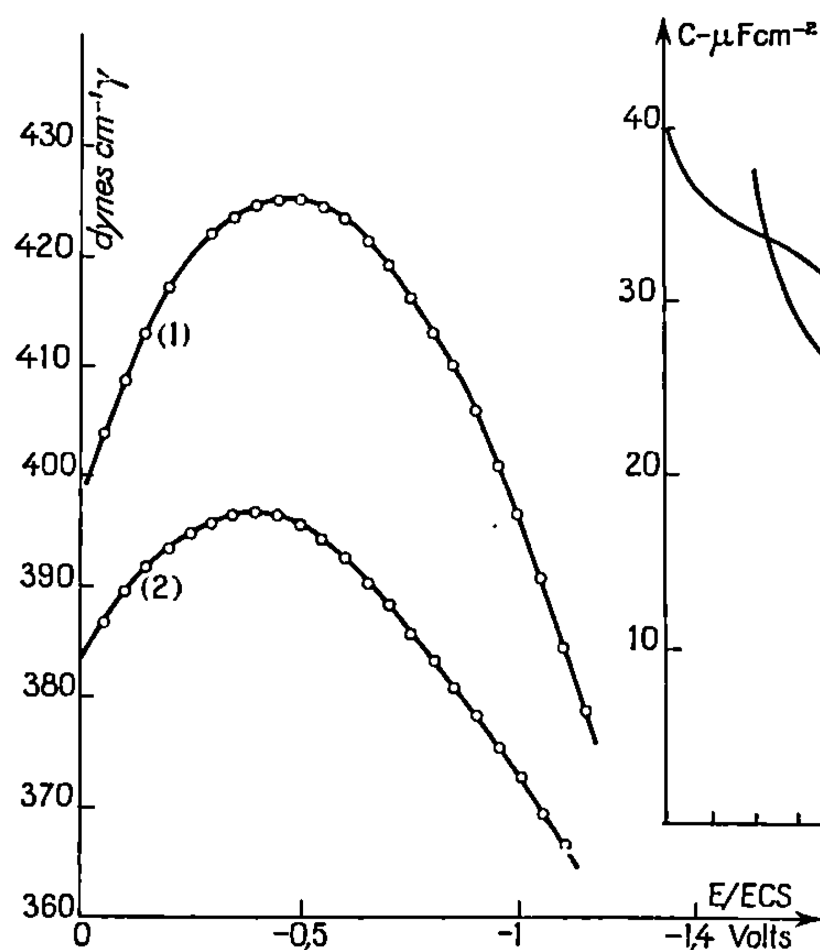
Cette méthode dynamique de mesure, sensible elle aussi à la présence d'oxygène dissous même à très faible concentration, permet des mesures correctes et reproductibles et l'obtention de courbes ayant une forme classique.

Le calcul de la tension interfaciale à partir de la mesure de la période de chute des gouttes exposé par Sathyanarayana [3], amélioration de l'approche de Corbusier et Gierst [4] exige la connaissance exacte d'un grand nombre de paramètres et nécessite certaines corrections des mesures physiques effectuées.

Tout en tenant compte des considérations de Sathyanarayana, nous avons adopté une méthode de mesures comparatives.

Nous avons tracé par les deux méthodes (période des gouttes et ménisque) la courbe électrocapillaire du mercure au contact d'une solution aqueuse $NaClO_4$ 0,1 N. Ces deux courbes peuvent être rendues superposables en faisant correspondre seulement deux points de ces courbes à deux potentiels donnés. La courbe obtenue peut être étalonnée en tension interfaciale grâce au tracé d'une courbe électrocapillaire d'un système connu.

En conservant dans la méthode de mesure de la période de chute des gouttes les mêmes conditions expérimentales, on trace la courbe dans une solution d'acétonitrile. Le rapport γ_1/γ_2 des tensions interfaciales, γ_1 (mercure-solution dans CH_3CN), γ_2 (mercure-solution aqueuse) peut être obtenu en fonction des périodes de chute d'une goutte dans les deux



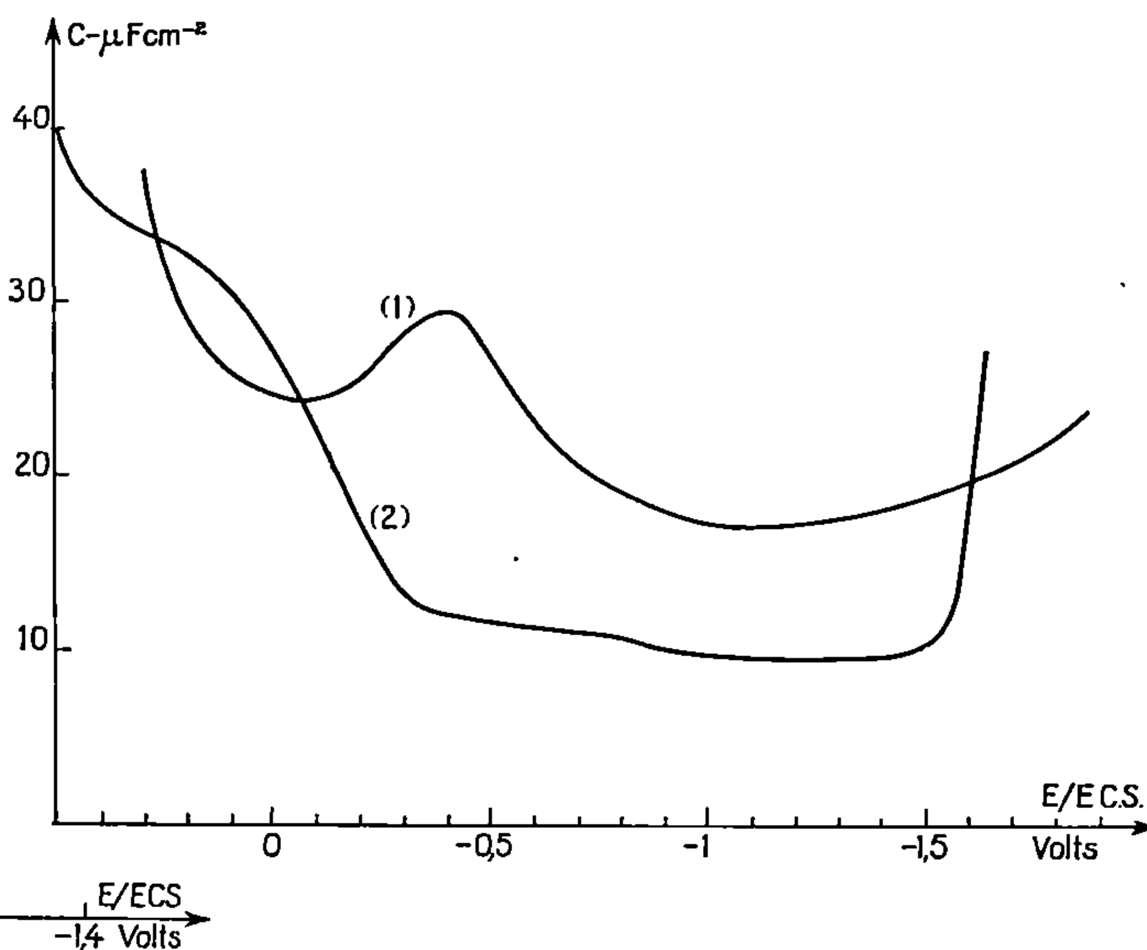


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Courbes électrocapillaires.
(1) $NaClO_4$ 0,1 N en solution aqueuse;
(2) $NaClO_4$ 0,1 N en solution dans CH_3CN.

Fig. 2. — Courbes de capacité différentielle-potentiel.
(1) $NaClO_4$ 0,1 N en solution aqueuse;
(2) $NaClO_4$ 0,1 N en solution dans CH_3CN.

cas à l'aide d'un terme correctif calculable à partir des équations de Sathyanarayana.

Les valeurs ainsi obtenues de la tension interfaciale du mercure dans l'acétonitrile sont certainement connues avec une précision supérieure à 1 %.

La courbe sur la figure 1 montre que la tension interfaciale a pour valeur 397 dynes.cm^{-1} au maximum électrocapillaire qui a lieu au potentiel de —380 mV par rapport à l'électrode au calomel saturée en KCl en solution aqueuse (E.C.S.) sans tenir compte du potentiel de jonction.

Les mesures de capacité différentielle ont été effectuées en utilisant la méthode décrite par Clavilier [3] mais sur goutte de mercure tombante calibrée.

La variation de la capacité différentielle en fonction du potentiel C(V) du système mercure-solution de $NaClO_4$ 0,1 N dans l'acétonitrile anhydre a été enregistrée avec un signal sinusoïdal surimposé de fréquence 275 Hz

et d'amplitude 5 mV efficace, la période de chute des gouttes était de 2 s. La courbe obtenue est représentée sur la figure 2, elle présente la même allure que celle donnée par Damaskin et coll. [6] pour des solutions de $NaClO_4$ dans le diméthylformamide.

Nous remarquons l'absence de « bosse » dans la région anodique par rapport au potentiel de charge nulle, bosse existant habituellement en solution aqueuse (*fig.* 2). Ceci corrobore les résultats de Payne [7] qui s'est limité au seul domaine anodique. Dans la région cathodique, la

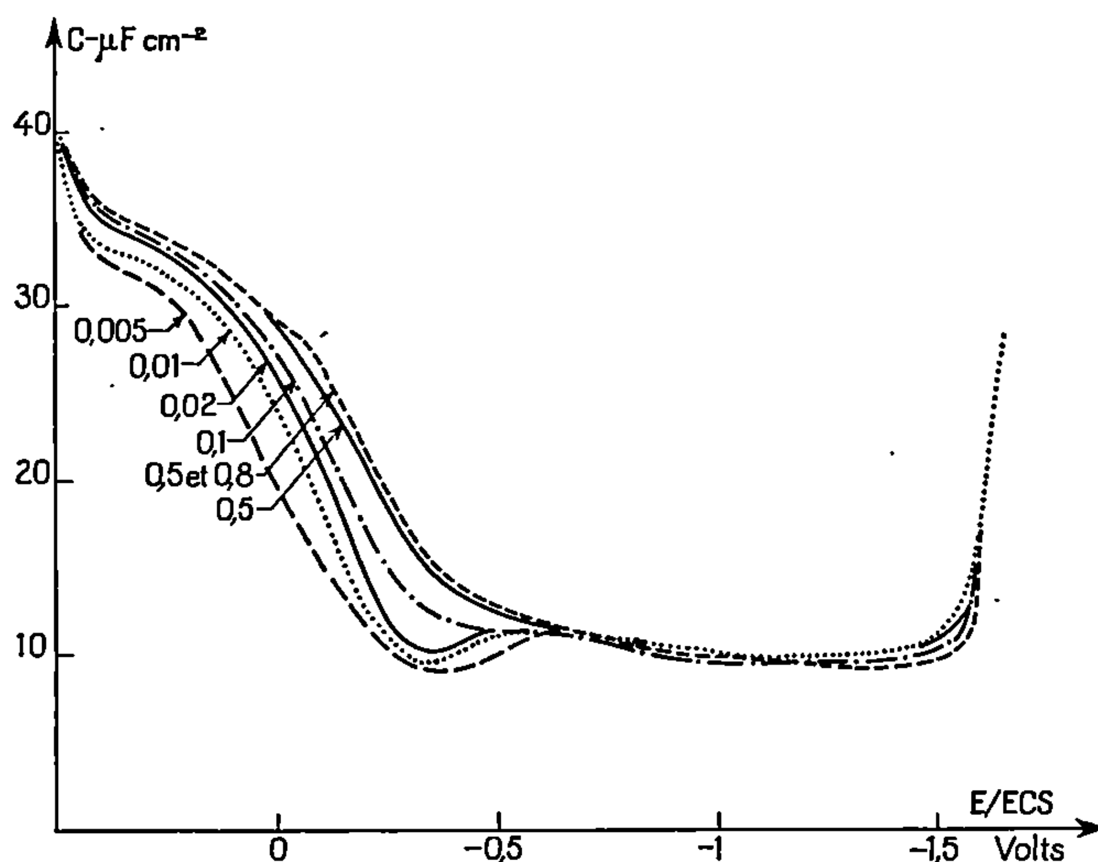


Fig. 3. — Courbes électrocapillaires.
Influence de la concentration de $NaClO_4$ en solution dans CH_3CN.

capacité varie peu mais diminue presque jusqu'à l'extrémité cathodique de la courbe. On remarque que les valeurs de capacité dans l'eau et l'acétonitrile sont du même ordre de grandeur dans le domaine du potentiel anodique mais que, dans le domaine cathodique, elles sont beaucoup plus faibles dans l'acétonitrile ($9\,\mu F.cm^{-2}$).

La courbe I (V) intensité-potentiel ne présente aucun accident, ce qui nous permet d'assurer que le domaine de potentiel, dans lequel l'électrode peut être considérée comme idéalement polarisable, s'étend de + 600 à — 1700 mV par rapport à E.C.S. aqueux.

La fréquence du signal sinusoïdal qui nous permet de mesurer la capacité n'a aucune influence, dans le domaine de fréquence permis par la méthode, sur la forme des courbes et sur les valeurs de capacité mesurées aux erreurs expérimentales près.

Sur goutte pendante nous retrouvons la même courbe quand les conditions expérimentales que nous avons définies [1] sont rigoureusement remplies. On remarque cependant une reproductibilité moins bonne dans le domaine anodique et aussi quelquefois l'apparition d'un maximum qui dépend des conditions opératoires (barbotage, agitation).

Nous avons poursuivi l'étude en traçant les courbes C(V) à concentration variable de $NaClO_4$. Ce qui nous a permis d'obtenir le faisceau de courbes présenté figure 3. La fréquence du signal sinusoïdal a été adaptée dans chaque cas pour obtenir les conditions correctes de proportionnalité de la capacité à l'admittance.

Pour ces différentes courbes, la capacité dans le domaine cathodique est constante aux erreurs d'expérience près. Les valeurs obtenues dans le domaine anodique extrême sont du même ordre de grandeur. Dans la région voisine du potentiel de charge nulle, la prédominance des valeurs de la capacité de la couche diffuse sur celle de la couche interne se fait sentir pour les concentrations inférieures à 0,02 N et l'on voit apparaître le minimum de capacité communément observé dans les solutions aqueuses.

Les écarts observés dans les différentes courbes dans la région —150 et —350 mV ne peuvent être considérés comme suffisamment significatifs pour assurer que l'ion ClO_4^- s'adsorbe. On peut cependant remarquer que, comme dans l'eau, le minimum de capacité pour les faibles concentrations est peu marqué, ce qui serait un indice de cette adsorption.

Les résultats que nous venons de décrire montrent que les phénomènes de couche double dans des solutions de $NaClO_4$ dans l'acétonitrile convenablement préparées sont analogues à ceux déjà obtenus dans d'autres solvants organiques, ce qui jusqu'ici n'avait pu être mis en évidence.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) P. CHAMPION, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 545.
(2) G. A. KORCHINSKIJ, *Ukraine Khim Zh.*, 28, 1962, p. 693.
(3) S. SATHYANARAYANA, *Indian J. Chem.*, 2, 1964, p. 474.
(4) P. CORBUSIER et L. GIERST, *Analytica Chemica Acta*, 15, 1956, p. 254.
(5) CLAVILIER, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 191.
(6) B. B. DAMASKIN, L. KISHOVA et R. V. IVANOVA, *Elektrokhimija*, 4, n° 10, 1968, p. 1224.
(7) R. PAYNE, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 1548.

(Laboratoire d'Électrochimie du Conservatoire national des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, 75-Paris, 3e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude de l'impédance du film formé cathodiquement sur l'électrode de magnésium en solutions aqueuses.* Note (*) de M. **Georges-Gabriel Perrault**, présentée par M. Georges Champetier.

On détermine les valeurs des éléments du schéma représentatif correspondant à l'impédance du film cathodique et on suit leurs variations en fonction de la durée de formation du film. Les valeurs obtenues confirment la présence de deux origines pour ce film : transformation de la couche anodique et précipitation des ions de la solution. La première apparaît responsable des valeurs élevées observées pour la composante capacitive de l'impédance.

Dans une Note précédente [1] nous avons étudié la cinétique de formation et de dissolution du film cathodique formé sur le magnésium en solution aqueuse de $Mg(ClO_4)_2$, 2N. Afin d'obtenir des indications supplémentaires nous avons suivi les variations de l'impédance de ce film au cours de sa formation. Le dispositif expérimental est identique à celui utilisé précédemment [[1], [2], [3]]. Le film cathodique formé à des potentiels V_c inférieurs à — 2,0 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène, est obtenue après préparation de l'électrode en magnésium pur par une polarisation à + 0,635 V. L'impédance de l'électrode, considérée comme fonction de la durée t_c de polarisation au potentiel V_c, est ensuite mesurée à l'aide d'une impulsion de faible amplitude appliquée sur l'électrode polarisée à un potentiel situé sur le plateau de passivité : — 1,35 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Dans cette zone de potentiel l'électrode peut être représentée par le circuit électrique de la figure 1. La réponse en courant de ce circuit à une impulsion de potentiel peut se mettre sous la forme

$$i = A \exp(-\alpha t) + B \exp(-\beta t).$$

La détermination des paramètres de cette équation permet ensuite le calcul des éléments du circuit : R_1, R_2, C_1, C_2. Nous donnons figures 2 et 3, les résultats obtenus en fonction de t_c pour une valeur du potentiel de formation $V_c = -3{,}35$ V. Les valeurs sont rapportées à une électrode de 1 cm² de surface.

R_1 représente la résistance de l'électrolyte et l'on constate que sa valeur croît avec le temps. Cette variation peut s'expliquer à partir d'un phénomène de polarisation de concentration dont l'origine est vraisemblablement la précipitation de l'hydroxyde à partir des ions Mg^{+2} de la solution. La valeur limite est obtenue lorsque le profil des concentrations est stationnaire, dû à un équilibre entre l'apport des ions Mg^{+2} par diffusion et leur

précipitation par les ions OH^-, provenant de la réaction à l'électrode. Remarquons que la valeur initiale 0,8 Ω est celle mesurée au cours des expériences précédentes ([3]).

R_2C_2 devrait être lié au film d'hydroxyde formé à la surface de l'électrode. Pour R_2 les valeurs observées sont compatibles avec cette interprétation physique. L'épaississement du film jusqu'à une épaisseur limite

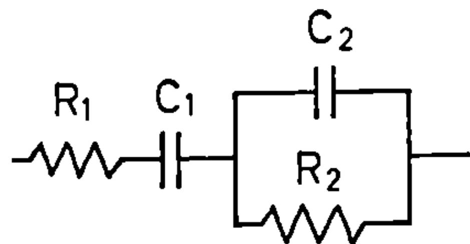


Fig. 1.

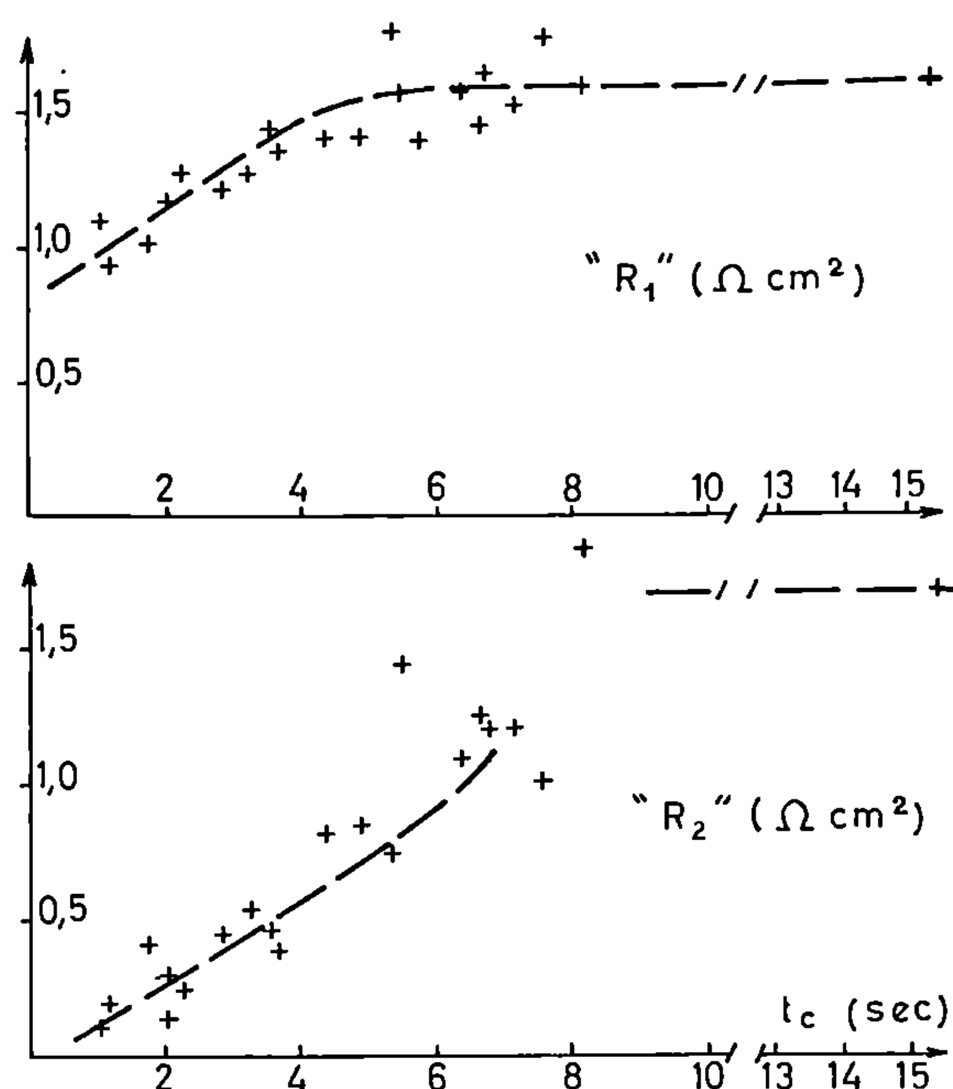


Fig. 2.

liée aux valeurs des paramètres cinétiques à courant stationnaire explique la croissance de R_2 depuis la valeur nulle initiale jusqu'à une valeur finale. Pour la capacité C_2 les valeurs initiales très élevées ne semblent pas pouvoir s'expliquer de cette manière. Par contre, les variations ultérieures et les valeurs finales sont en accord avec cette représentation.

Compte tenu de l'absence de réaction électrochimique au potentiel où la mesure est effectuée, la capacité C_1 devrait représenter la double couche. Les valeurs limites obtenues aux temps t_c longs, 20 μF/cm² environ, s'accordent avec ce schéma, mais les valeurs élevées observées initialement ne permettent pas de conserver cette représentation dans ce cas. Il faut

remarquer que l'extrapolation au temps $t = o$ fournit des valeurs de C_1 voisines de celles observées sur l'électrode au potentiel de traitement préalable de l'électrode + 0,635 V ([3]). Dans ces conditions on est amené à considérer que, comme dans le cas de la polarisation anodique, cette capacité C_1, qui comprend également la capacité de double couche, est essentiellement liée aux phénomènes de surface observés dans la couche formée anodiquement. La transformation progressive de celle-ci provoque

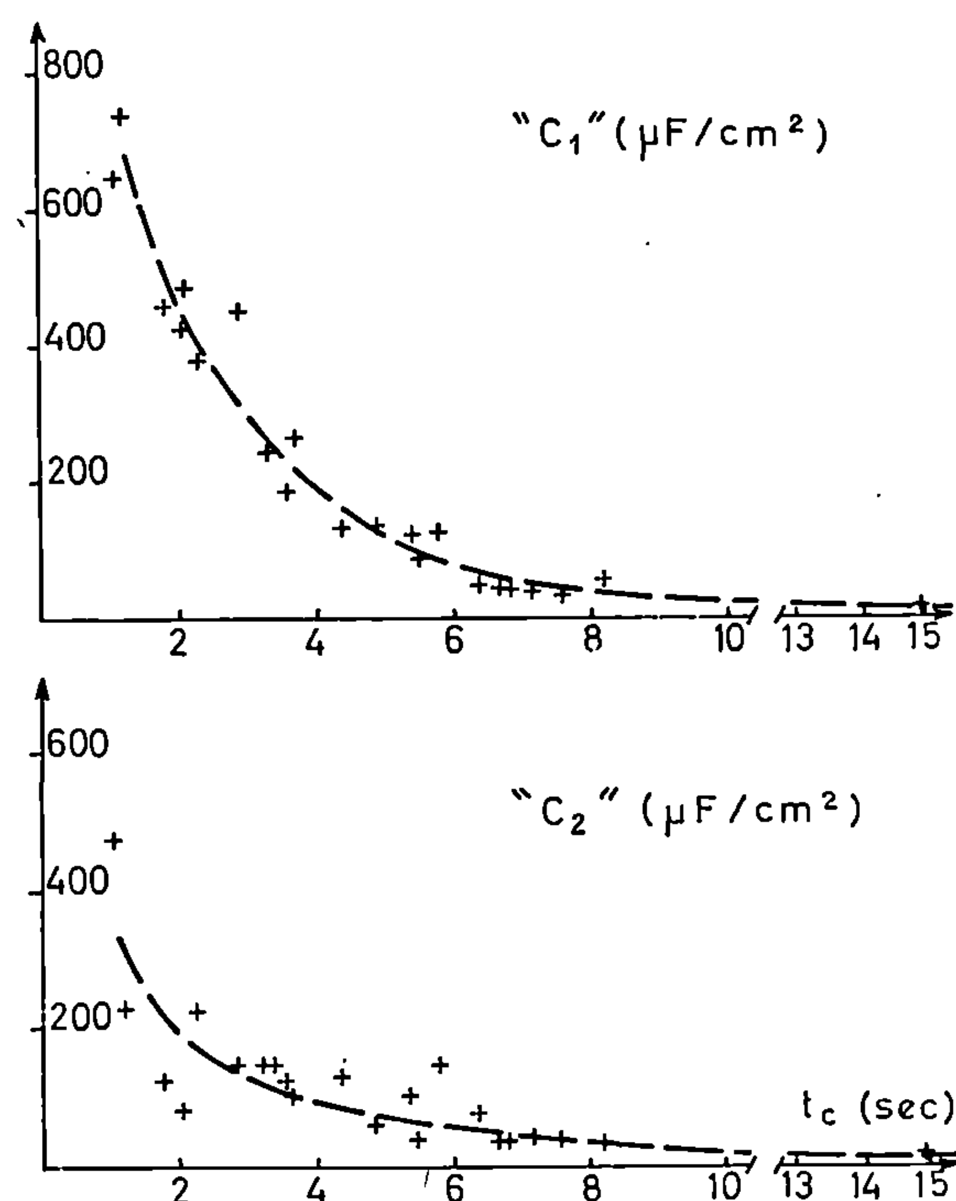


Fig. 3.

une variation de la valeur de C_1 jusqu'aux valeurs finales qui pourraient représenter la double couche seule. Les valeurs anormalement élevées de C_2 pourraient être reliées aux mêmes phénomènes.

Ces résultats confirment les conclusions dégagées au cours des Notes précédentes [([1]), ([3])]. Le film d'hydroxyde formé cathodiquement apparaît avoir une double origine :

— une transformation électrochimique de la couche formée anodiquement sur l'électrode. Cette transformation, qui est lente, paraît être responsable des phénomènes transitoires observés sur l'anode. Les valeurs élevées des composantes réactives de l'impédance étant liées à l'existence de cette couche anodique ;

— une précipitation des ions Mg^{+2} de la solution par les ions OH^- fournis par l'électrolyse de l'eau au potentiel de travail. Cette précipitation,

corrélatif du dégagement primaire d'hydrogène, s'accompagne de l'apparition d'une polarisation de concentration, et est responsable de l'épaississement du film.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

[1] G. G. PERRAULT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1023.

[2] G. G. PERRAULT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2149.

[3] G. G. PERRAULT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 21.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C.N.R.S.,*
1, *place Aristide-Briand,*
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

SPECTROCHIMIE. — *Attribution d'un nouveau système de bandes au monoiodure de germanium.* Note (*) de MM. **André Chatalic, Pascal Deschamps** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un système de bandes (4 500-6 300 Å) attribué à la transition $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ du radical Ge I, apparaît dans la flamme du tétraiodure de germanium avec l'argon activé.

Nous avons montré récemment [1] que les monochlorures et les monobromures des éléments du IVe groupe B, à l'exception de ceux du carbone, émettaient dans le visible, tout comme les monofluorures correspondants, un système de bandes dû à une transition du type $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$, ou $A_{1/2}(c) - X(c)$.

Un système visible de Pb I est connu depuis longtemps [2]; d'abord attribué à une transition $^2\Delta - X^2\Pi$, il doit en fait faire intervenir un état supérieur 1/2 (*c*) équivalent à $^2\Sigma^+(b)$, par analogie avec les états supérieurs des transitions similaires de PbF, Pb Cl et PbBr, identifiés par des analyses rotationnelles [[3], [4], [5]]. Haranath et coll. viennent d'observer en émission les systèmes $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ des monoiodures du silicium et de l'étain, en excitant un mélange de métal et d'iode par une décharge haute fréquence [[6], [7]]. Seul restait inconnu le système visible de Ge I que nous venons de découvrir.

Le monoiodure de germanium est produit par bombardement des vapeurs du tétraiodure avec de l'argon activé par décharge haute fréquence [8]. La pression du gaz rare est d'environ 2 Torr. Nous réglons celle de GeI_4, de façon à obtenir une flamme bleu vert dans la chambre réactionnelle. Nous la photographions à l'aide d'un spectrographe à prisme de verre, ayant une dispersion inverse de 10 Å/mm à 5100 Å. Avec une fente de 15 μm, il faut poser 30 mn pour obtenir un bon spectre sur plaque « Kodak » 103 *a*F.

Les bandes, situées entre 4 500 et 6 300 Å, se superposent à un continuum et sont, de ce fait, peu contrastées. Les têtes des bandes des molécules ^{74}Ge I, ^{72}Ge I et ^{70}Ge I sont bien séparées dans les régions éloignées de l'origine. Cependant, la dispersion du spectrographe utilisé ne permet pas de les distinguer aux alentours de 5 300 Å, là où le spectre est le plus intense; les têtes sont alors mal définies, et la mesure des nombres d'onde n'a pu être réalisée avec une erreur inférieure à 2 cm^{-1}.

La plupart des bandes se classent en un seul schéma de Deslandres. La numérotation vibrationnelle résulte de la mesure des déplacements isotopiques. Les bandes les plus intenses sont mesurées, en cm^{-1}, à : 18 016 (1,5); 18 256 (1,4); 18 406 (2,4); 18 555 (3,4); 18 648 (2,3); 18 795 (3,3);

18 942 (4,3); 19 040 (3,2). Les valeurs approchées des constantes vibrationnelles sont :

$$T_e \simeq 19\,120\ \text{cm}^{-1},$$
$$\omega''_e \simeq 246\ \text{cm}^{-1}, \qquad x''_e\omega''_e \simeq 0{,}5\ \text{cm}^{-1},$$
$$\omega'_e \simeq 153\ \text{cm}^{-1}, \qquad x'_e\omega'_e \simeq 0{,}5\ \text{cm}^{-1}.$$

Pour l'état inférieur, elles sont proches de celles déterminées précédemment pour le composant $^2\Pi_{1/2}$ de l'état fondamental de Ge I [(9), (10)]. Ceci confirme que ce radical est bien l'émetteur et montre que l'état inférieur de la transition est l'état fondamental de la molécule. Par analogie avec les spectres des autres monohalogénures du IVe groupe B, nous pouvons donc attribuer ce système à la transition $A^2\Sigma^+ — X^2\Pi_{1/2}$.

Au-delà de 5 600 Å, nous observons d'autres bandes que nous n'avons pas classées, et qui pourraient constituer le second sous-système $A^2\Sigma^+ — X^2\Pi_{3/2}$. Mais la faible dispersion de notre spectrographe dans cette région ne permet pas l'observation des déplacements isotopiques. D'autre part, les raies atomiques y sont nombreuses et masquent un certain nombre de têtes. Nous nous proposons donc de reprendre cette étude à plus grande dispersion.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) A. CHATALIC, P. DESCHAMPS et G. PANNETIER, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 584.
(2) K. WIELAND et R. NEWBURGH, *Helv. Phys. Acta*, 25, 1952, p. 87.
(3) K. M. RAO et P. T. RAO, *Canad. J. Phys.*, 42, 1964, p. 690.
(4) O. N. SINGH et I. S. SINGH, *Curr. Sci.*, 37, 1968, p. 282.
(5) K. M. LAL et B. N. KHANNA, *Canad. J. Phys.*, 46, 1968, p. 1991.
(6) A. LAKSHMINARAYANA et P. B. V. HARANATH, *Curr. Sci.*, 38, 1969, p. 136.
(7) A. A. MURTHY et P. B. V. HARANATH, *Curr. Sci.*, 38, 1969, p. 211.
(8) P. DESCHAMPS, A. F. ROBERT et G. PANNETIER, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1084.
(9) G. A. OLDERSHAW et K. ROBINSON, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, p. 2256.
(10) A. CHATALIC, P. DESCHAMPS et G. PANNETIER, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 948.

*(Laboratoire de Cinétique chimique
de la Faculté des Sciences de Paris,
E.R.A. au C.N.R.S. n° 24,
1, rue Guy-de-la-Brosse,
75-Paris, 5e.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *L'influence de l'écrouissage sur la résistivité électrique de certains alliages cuivreux à durcissement structural.* Note (*) de MM. **Bernard Fargette**, **Donald Whitwham** et **Olivier Diner**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une première étude ([1]) de la relation déformation-résistivité électrique sur des fils en différents bronzes conducteurs (solutions solides à base de cuivre, à faible teneur en étain et/ou cadmium) a montré que les propriétés de résistance mécanique (R kg/mm²) et de résistivité électrique

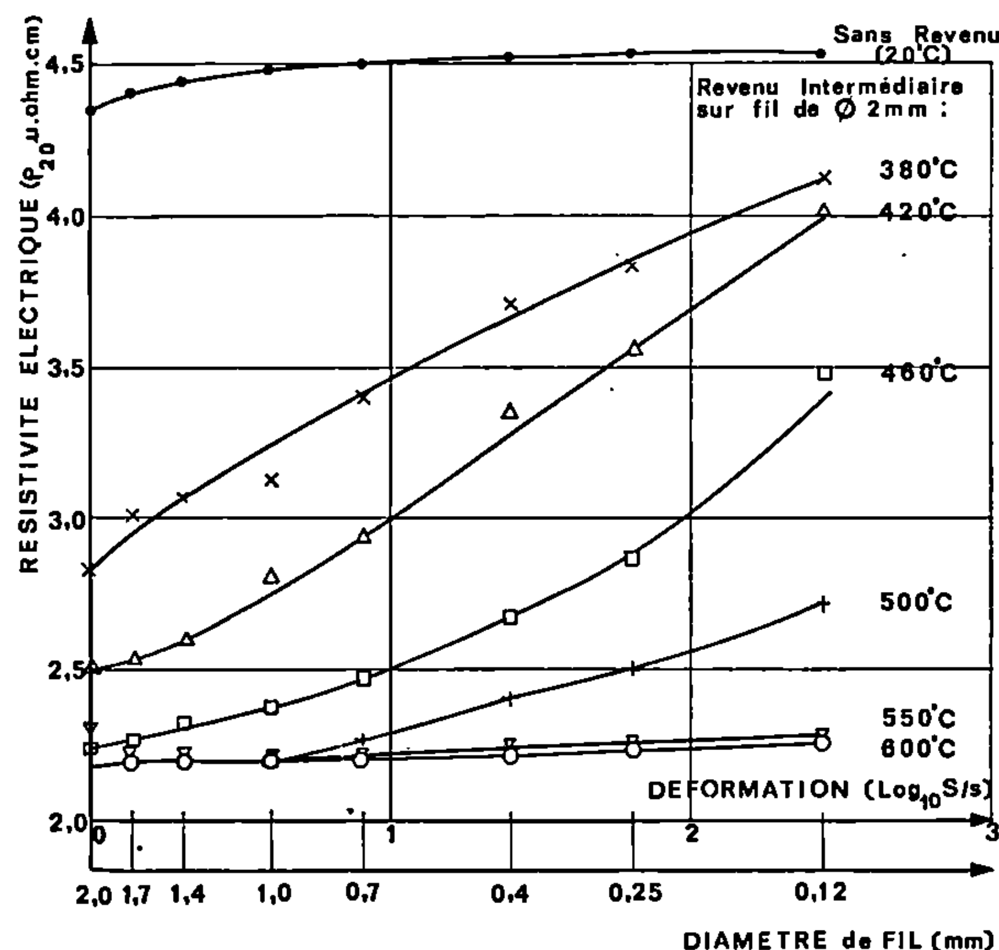


Fig. 1. — Alliage Cu-0,8 % Cr. Évolution de la résistivité (ρ_{20}) en fonction du taux de déformation ($\log_{10}$ S/s) pour des fils trempés, puis revenus à Ø 2,0 mm à 20, 380, 420, 460, 500, 550 et 600°C (4 h), et tréfilés.

(ρ_{20} μΩ.cm) augmentent d'une façon parallèle et continue avec le taux de déformation par tréfilage, au moins jusqu'à des valeurs de $\log_{10}$ (section initiale/section finale) = 4, correspondant, par exemple, à un tréfilage de 12 à 0,12 mm de diamètre.

Ces bronzes conducteurs se distinguent qualitativement et quantitativement du cuivre pur (99,999 %) étudié par J. G. Rider et J. H. Brooks ([2]). Tandis que ce dernier s'écrouit asymptotiquement pour des déformations allant jusqu'à $\log_{10} S/s \geq 1$, nos solutions solides diluées continuent à s'écrouir bien au-delà de ce taux de déformation.

On peut admettre que l'évolution des propriétés du cuivre pur est due à la perturbation progressive du réseau, mais que les processus de formation et d'annihilation de défauts réticulaires atteignent assez vite un équilibre dynamique. Par contre, la présence d'étain et/ou cadmium en solution

solide dans le cuivre repousse cet équilibre, tout au moins jusqu'à des taux de déformation, $\log_{10} S/s = 4$.

L'étude a été poursuivie sur l'alliage classique Cu-0,8 % Cr, à durcissement structural, d'abord en solution sursaturée, puis à différents stades de revenu.

La figure 1 montre l'évolution de la résistivité électrique en fonction du taux de déformation (fils progressivement tréfilés de 2,0 à 0,12 mm), pour différents états initiaux. Il s'agit de fils trempés à 980°C (état T) ou trempés-revenus à 380, 420, ..., 600°C (états TR, par revenus isochrones

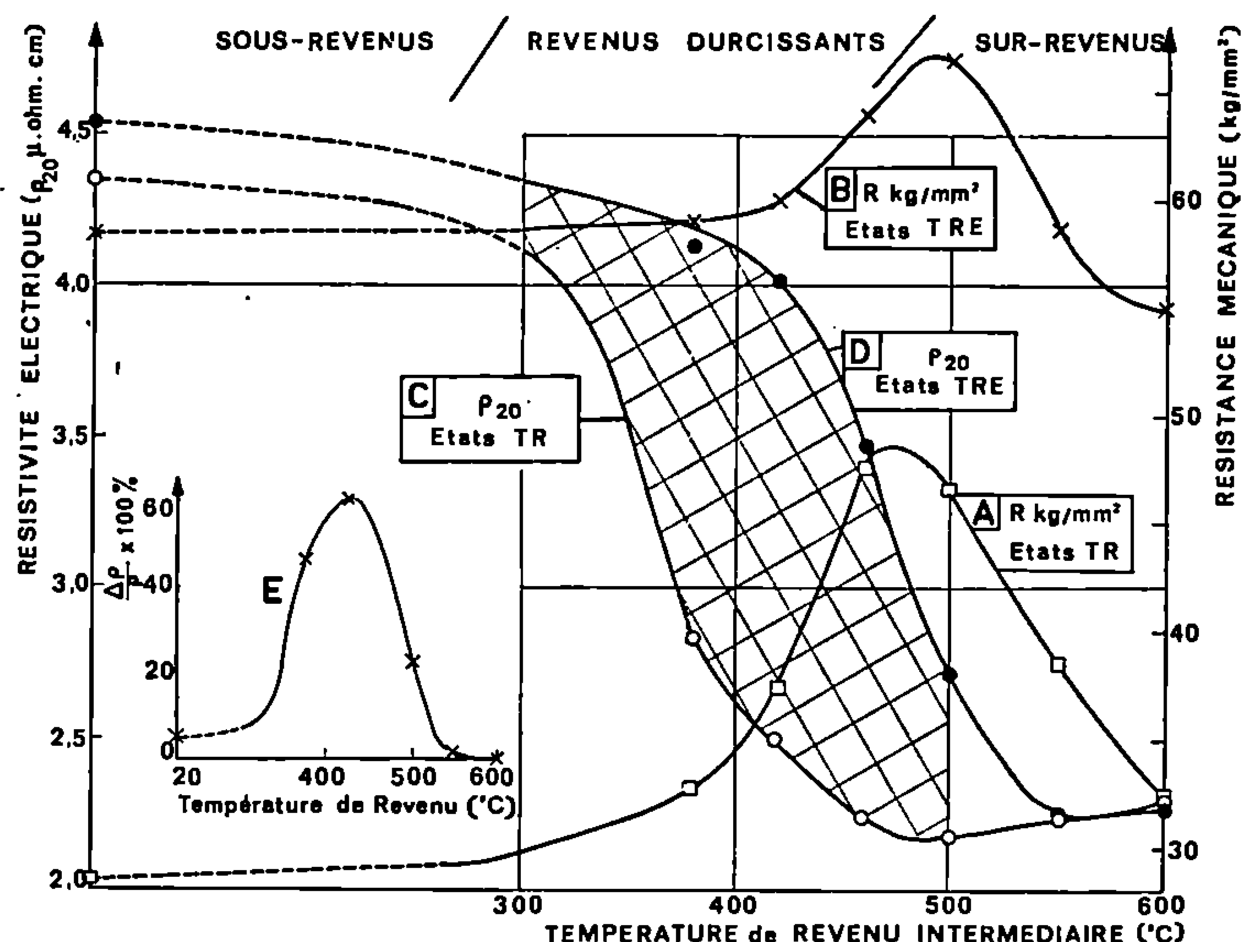


Fig. 2. — Alliage Cu-0,8 % Cr. Valeurs extrêmes de R kg/mm² et de ρ_{20} µΩ.cm, pour des fils à l'état TR (Ø 0,2,0 mm) et TRE (Ø 12 mm).

(*a*) Augmentation relative de résistivité ($\Delta\rho/\rho \times 100$ %), due à une *même* déformation (tréfilage, Ø 2,0 → 0,12 mm), en fonction de la température de revenu intermédiaire effectuée à Ø 2,0 mm (états TR).

de 4 h). On note que les évolutions de résistivité sont très progressives et que les variations de pente, correspondant aux différents revenus intermédiaires, sont accentuées par les fortes déformations.

La figure 2 présente les propriétés R kg/mm² et ρ_{20}, correspondant aux deux états extrêmes TR (Ø 2,0 mm) et TRE (Ø 0,12 mm) en fonction de la température de revenu (R) réalisé avant l'écrouissage final (E). On remarque que le durcissement par revenu (courbe A) est maximal pour une température d'environ 470°C, inférieure à celle qui donne la résistivité minimale, voisine de 490°C (courbe C).

Ce décalage de température entre les maximums de durcissement structural et de précipitation du chrome, est déjà connu pour d'autres alliages à durcissement structural.

Par ailleurs, l'influence d'un même écrouissage (tréfilage de 2,0 à 0,12 mm) sur l'accroissement de la résistivité électrique, varie profondément avec le revenu de l'alliage :

— pour l'état trempé (T) et pour les états sur-revenus à 550 et 600°C, l'augmentation de résistivité reste faible, comme pour le cuivre pur;

— par contre, les états intermédiaires, revenus entre 380 et 500°C (TR) subissent un accroissement exceptionnel de résistivité, visible en valeurs absolues (zone quadrillée de la figure 2).

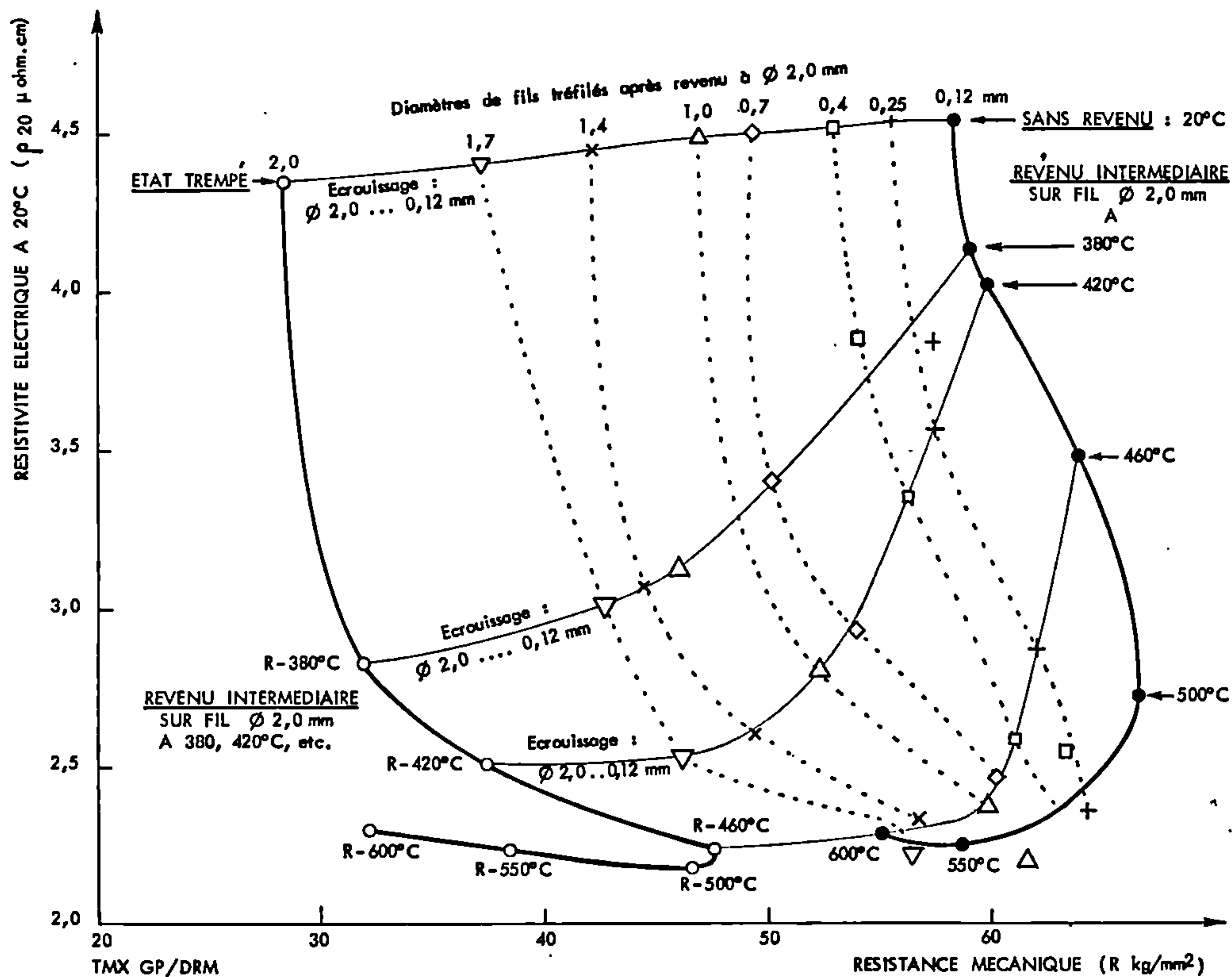


Fig. 3. — Alliage Cu-0,8 % Cr. Courbes montrant l'effet de déformations progressives (tréfilage Ø 2,0 → 0,12 mm) sur les valeurs associées R kg/mm², ρ_{20} μΩ.cm. La courbe R = f (ρ_{20}) subit une translation simple dans le cas des états trémpés (TR_{20}) et sur-revenus ($TR_{550-600}$); par contre, elle est fortement modifiée pour les états durcis par revenu ($TR_{380-500}$).

L'effet seul de l'écrouissage final sur les divers états TR a été isolé dans la figure 2 *a*, qui montre l'augmentation relative de résistivité ($\Delta\rho/\rho \times 100$) en fonction de la température du revenu initial (rappelons que $\Delta\rho/\rho \times 100 \simeq 2$ % pour le cuivre pur).

Ce même type de comportement a été pleinement confirmé dans une deuxième série d'essais sur l'alliage Cu-0,8 % Cr, et aussi sur d'autres alliages industriels à durcissement structural : Cu-2,7 % Co-0,7 % Be et Cu-2,5 % Ni-0,5 % Si. Pour tous les états trempés (solution solide) ou sur-revenus (précipitation incohérente), $\Delta\rho/\rho \times 100$ se limite à 5 %.

Par contre, pour une zone large de revenus durcissants, $\Delta\rho/\rho \times 100$ croît fortement et atteint des valeurs maximales d'environ 60, 125 et 60 % respectivement pour les trois alliages Cu-Cr, Cu-Co-Be et Cu-Ni-Si, toujours après un tréfilage de 2,0 à 0,12 mm.

Il nous semble possible que le phénomène décrit soit commun à un grand nombre d'alliages du type « solution solide sursaturée ». Il nous paraît utile de faire en outre les remarques suivantes :

— A l'état trempé, tous les alliages étudiés se comportent comme des solutions solides diluées mais stables (bronzes conducteurs).

— Aux états sur-revenus les précipités incohérents n'amènent aucun accroissement exceptionnel de résistivité lors de la déformation. Ce fait est bien dégagé par la figure 3 qui représente les valeurs associées R kg/mm^2-ρ_{20}, pour les états initiaux (TR) et pour les divers stades d'écrouissage final jusqu'à 0,12 mm : la déformation des courbes $R = f(\rho_{20})$ en fonction du taux d'écrouissage est bien évidente.

— Enfin, pour les autres états *durcis par revenu*, il nous semble possible que la déformation puisse détruire un ordre local associé à la ségrégation des atomes d'addition, soit en zones GP, soit en fins précipités cohérents avec la matrice. Dans la première hypothèse, l'accroissement exceptionnel de résistivité serait dû à la dispersion des zones GP (phénomène analogue à la réversion). En seconde hypothèse, il pourrait s'agir d'une subdivision critique des précipités cohérents car une simple perte de cohérence devrait faire baisser et non augmenter la résistivité, en détruisant les champs de contrainte associés à la cohérence précipités-matrice.

Il nous semble très important de confirmer et de préciser le mécanisme fondamental de ces phénomènes, et ceci par exemple sur un alliage déjà très étudié, Al-4 % Cu.

(*) Séance du 3 novembre 1969.

(1) B. FARGETTE, D. WHITWHAM et O. DINER, *Revue de Métallurgie*, 65, 1968, p. 679.
(2) J. G. RIDER et J. H. BROOKS, *App. Materials Research*, 2, 1963, p. 44.

(Centre de Recherches Métallurgiques,
de TRÉFIMÉTAUX GP,
141, *rue Michel-Carré,*
95-*Argenteuil, Val-d'Oise.)*

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude de la diffusion de l'hydrogène dans le fer de haute pureté par détection électrochimique.* Note (*) de M. **Jean-Louis Dillard** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les conditions d'obtention du coefficient réel de diffusion de l'hydrogène dans le fer ont été définies. On a obtenu $D_{24^\circ C} = 8.10^{-5}$ cm².s⁻¹. Les résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par une méthode de détection sous vide.

Les travaux récents effectués au laboratoire de Vitry sur la diffusion de l'hydrogène dans les fers de différentes puretés ont été réalisés à l'aide de la méthode d'observation du dégagement gazeux [1].

Pour continuer ces travaux, nous avons choisi d'utiliser la méthode de détection électrochimique mise au point par Devanathan et Stachurski [[2], [3]] et appliquée ensuite au fer par Beck, Bockris et coll. [[4], [5]]. La sensibilité de cette méthode est telle qu'elle permet de mesurer un flux d'hydrogène de l'ordre de 10^{-9} $cm^3.cm^{-2}.s^{-1}$; à titre indicatif la détection d'une bulle d'hydrogène dans l'huile de cèdre nécessite la présence d'environ 10^{-5} cm^3 d'hydrogène en un point précis de l'échantillon.

La méthode électrochimique consiste à mesurer le flux d'hydrogène à travers une membrane métallique par oxydation anodique de l'hydrogène sur la face de sortie de l'échantillon; le courant anodique correspondant à cette oxydation est enregistré tout au long de l'expérience de diffusion; l'analyse des courbes obtenues permet de calculer la vitesse de perméation de l'hydrogène ainsi que son coefficient de diffusion dans le métal choisi.

L'hydrogène est introduit dans le fer par chargement cathodique dans une solution d'acide sulfurique normale contenant 5 $mg.l^{-1}$ de As_2O_3. Les expériences ont été réalisées à la température ambiante, soit 24 ± 1°C.

Le fer utilisé est obtenu par fusion de zone; les membranes ont été recuites 24 h à 850°C puis refroidies lentement sous hydrogène pur et sec.

Le coefficient de diffusion D est calculé par la méthode du temps de retard [6] appliquée à la détection électrochimique [3]; les expériences de diffusion sont réalisées pour différentes épaisseurs de membranes variant de 0,025 à 0,21 cm, et pour différentes densités de courant cathodique variant de 2 à 16 $mA.cm^{-2}$ (*fig.* 1).

On constate que D varie en fonction de l'épaisseur des membranes, les faibles épaisseurs ne fournissent que des valeurs apparentes du coefficient de diffusion : toutefois, au-dessus de 0,15 cm et pour des densités de courant ≥ 9 $mA.cm^{-2}$, cette variation devient très faible et on peut en déduire la valeur réelle :

$$D_{24^\circ C} = 8.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}.$$

Cette valeur de D est en bon accord avec celle obtenue par la méthode de détection sous vide [7] où l'on obtient

$$D_{23°C} = 7.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}.$$

L'écart pourrait être dû aux différences de conditions sur les faces de sortie des membranes dans les deux méthodes.

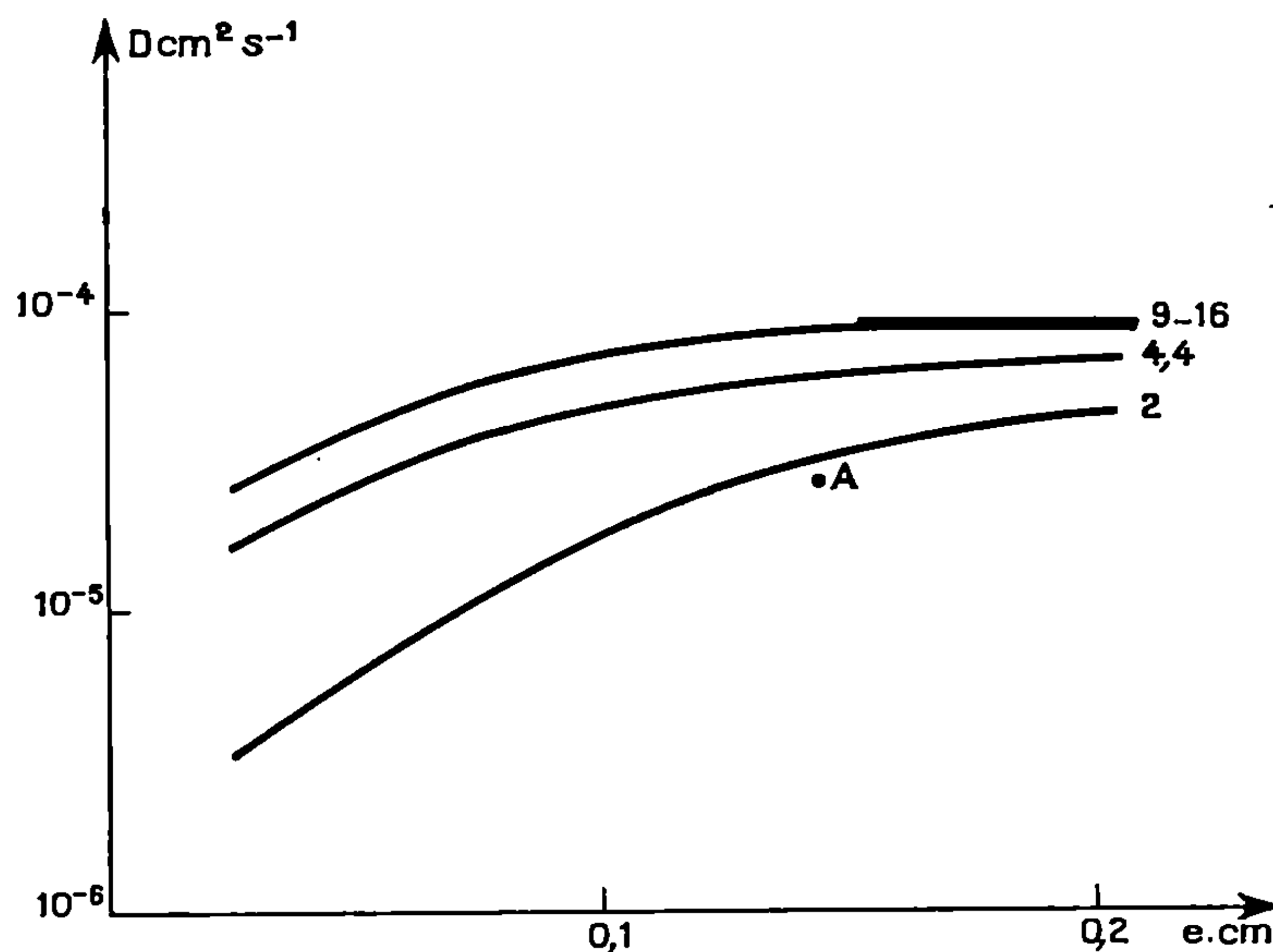


Fig. 1. — Variation du coefficient de diffusion D en fonction de l'épaisseur des membranes. Les indices correspondent aux densités de courant en mA.cm⁻². Le point A correspond à une membrane d'Armco pour 2 mA.cm⁻².

Nous avons étudié ensuite l'influence de la densité de courant cathodique sur la vitesse de perméation stationnaire P. La valeur de P est calculée d'après la valeur stationnaire I_a du courant anodique par

$$P = \frac{1,16.10^{-7} I_a}{S} \quad (P \text{ en } cm^3.cm^{-2}.s^{-1};\ I_a \text{ en } \mu A;\ S \text{ en } cm^2).$$

La courbe $P = f\sqrt{I}$ (*fig.* 2) montre qu'il existe une relation linéaire entre la perméabilité stationnaire et la racine carrée de la densité de courant cathodique, sauf aux densités de courant $\leqq 2\ mA.cm^{-2}$.

Ces résultats sont conformes à l'équation de Bodenstein [8] et montrent que le phénomène de perméation commence par un stade adsorbé à l'état atomique.

D'après la première loi de Fick, l'influence de l'épaisseur e des membranes sur la vitesse de perméation doit être telle que

$$P = k e^{-1}.$$

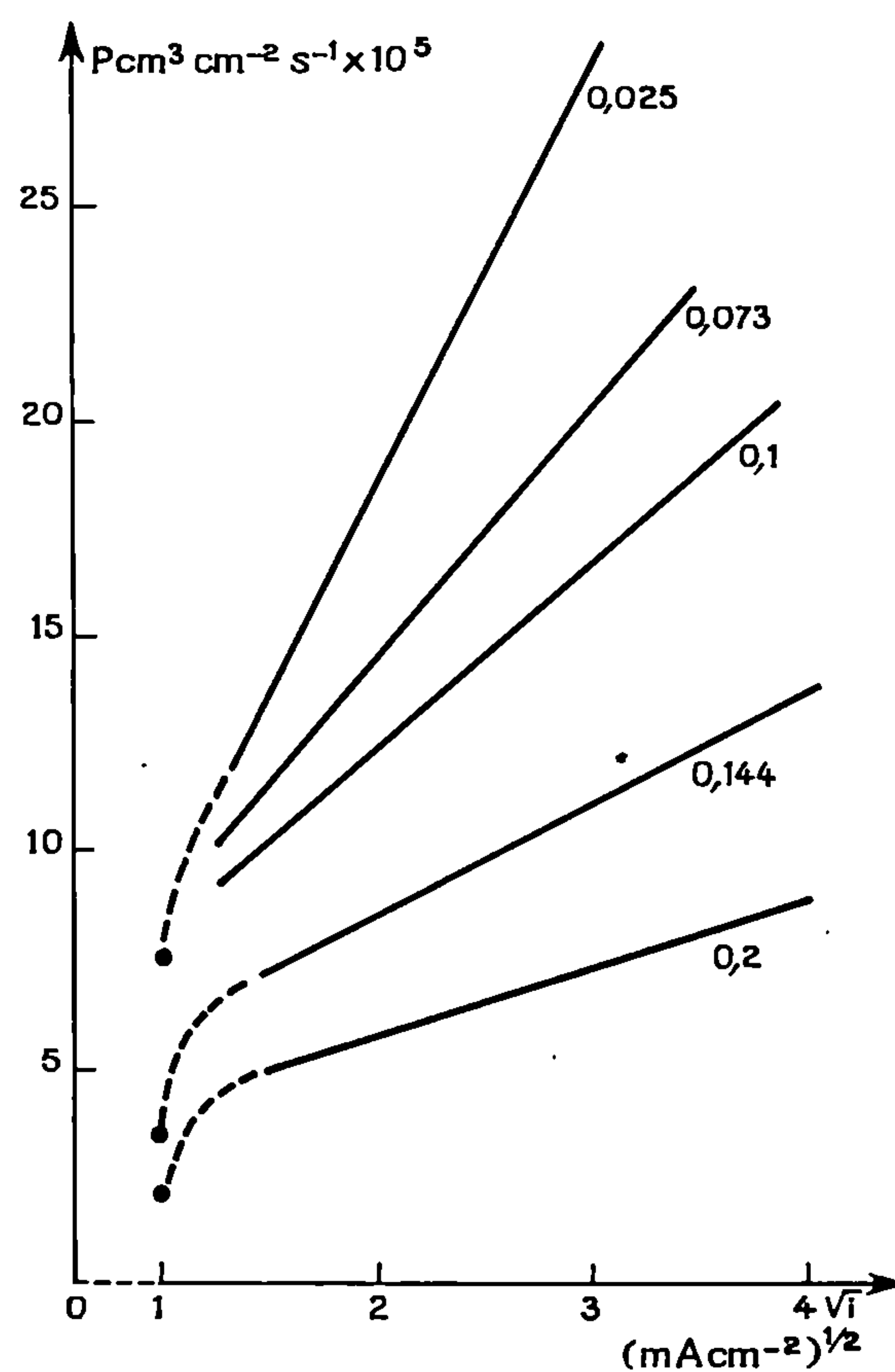


Fig. 2. — Variation de la vitesse de perméation stationnaire en fonction de la racine carrée de la densité de courant cathodique. Les indices correspondent aux épaisseurs de membranes en centimètres.

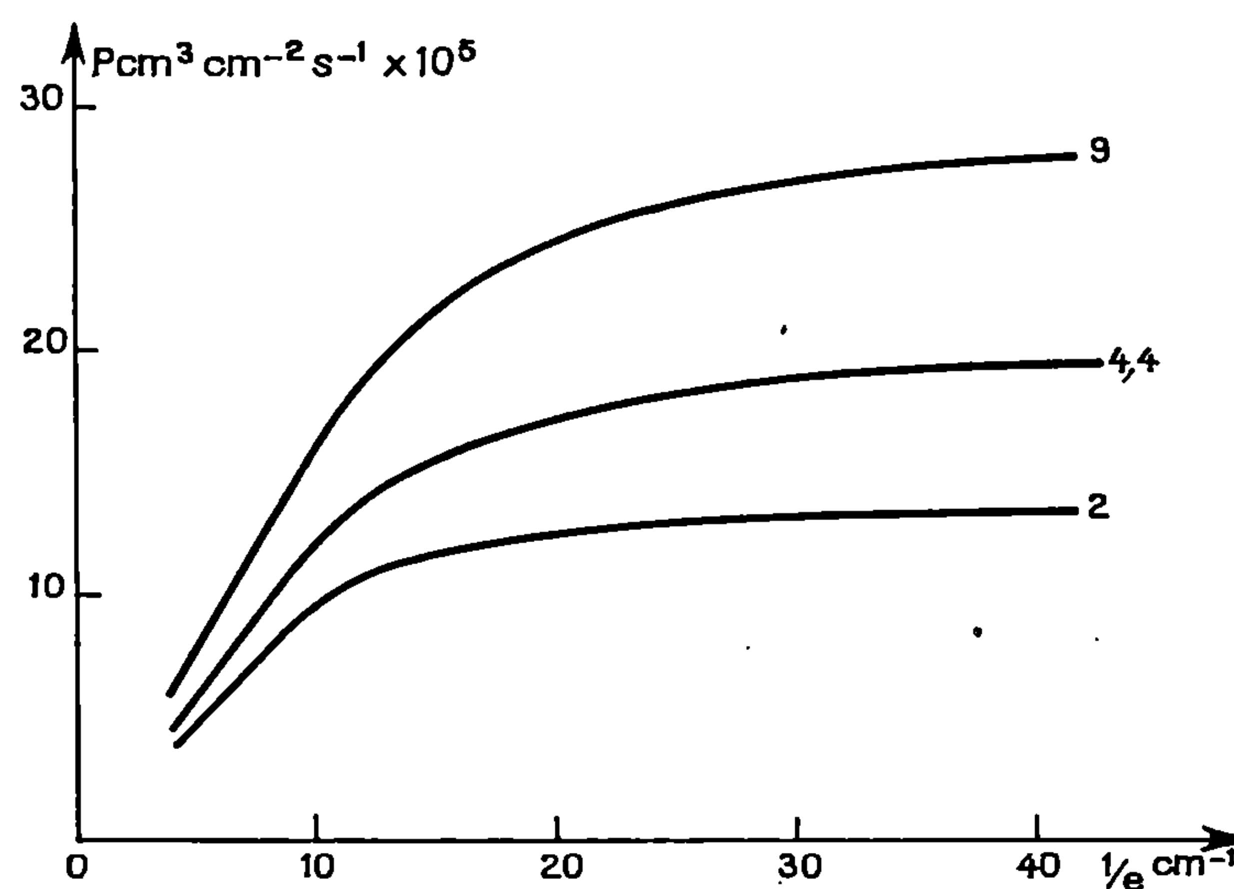


Fig. 3. — Variation de la vitesse de perméation stationnaire en fonction de l'inverse de l'épaisseur des membranes. Les indices correspondent aux densités de courant en mA.cm^{-2}.

Nous avons porté sur la figure 3 les valeurs de P en fonction de l'inverse de l'épaisseur des membranes; nous voyons que pour des épaisseurs différentes, la relation entre P et e est de la forme

$$P = k\,e^m,$$

où l'exposant m varie entre $m = -1$ et $m = 0$.

Des considérations théoriques [(9), (7)] permettent de dire que lorsque m est différent de -1, la part prise par le processus de surface dans la détermination de la vitesse de perméation augmente jusqu'à devenir prépondérante.

La comparaison de nos résultats avec ceux obtenus par la méthode sous vide (7) utilisée dans les mêmes conditions de chargement et sur le même métal, permet de confirmer l'interférence des phénomènes de surface et de la diffusion lorsque l'on utilise des membranes minces.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

(1) M. Dadian, *Thèse*, Paris, 1967 (*Métaux, Corrosion, Industrie*, 1967, p. 506-507).
(2) M. A. V. Devanathan et Z. O. J. Stachurski, *Proc. Roy. Soc.*, A, 270, 1962, p. 90.
(3) M. A. V. Devanathan, O.N.R. Technical Report, 1961.
(4) J. Mc Breen, L. Nanis et W. Beck, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 1218.
(5) W. Beck, J. O. M. Bockris, J. Mc Breen et L. Nanis, *Proc. Roy. Soc.*, 290, 1966, p. 220.
(6) H. A. Daynes, *Proc. Roy. Soc.*, A, 97, 1920, p. 286.
(7) W. Raczynski et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969 (à paraître).
(8) M. Bodenstein, *Z. Elektrochem.*, 28, 1922, p. 17.
(9) R. Ash et R. M. Barrer, *Phil. Mag.*, 4, 1959, p. 197.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *L'influence de l'hydrogène cathodique sur la recristallisation du nickel électrolytique.* Note (*) de MM. **Bernhard F. Rothenstein** et **Tiberiu Wächter**, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait que la température de recristallisation (T_r) du nickel peut être réduite autant par la purification que par l'augmentation du taux d'écrouissage ([1]). Dubois et Waché ([2]) trouvent pour la température de recristallisation du nickel électrolytique 600°C. Weil, Jacobus et De May ([3]) montrent qu'elle est sensible envers la composition des bains. Ainsi, pour le nickel électrolytique obtenu d'un bain simple $T_r = 450°C$, tandis que pour le nickel électrolytique obtenu en présence de l'acide naphtalène-disulfonique $T_r = 300°C$.

Nous avons montré que le nickel électrolytique obtenu en présence de la saccharine (NES) présente après un traitement thermique à des températures relativement réduites, des propriétés magnétoélastiques remarquables ([4]), et que son chargement en hydrogène produit une augmentation temporaire de la mobilité des parois de Bloch dans un champ magnétique alternatif ([5]) ou dans le champ des contraintes périodiques ([6]). Le nickel métallurgique et le nickel électrolytique obtenu dans des bains simples ne présentent pas les phénomènes décrits plus haut, que nous avons attribués à l'interaction de l'hydrogène avec les défauts réticulaires.

Nous étudions dans cette Note la restauration isochrone ($\Delta t = 30$ mn) de la dureté Vickers sous une charge de 10 kg du NES.

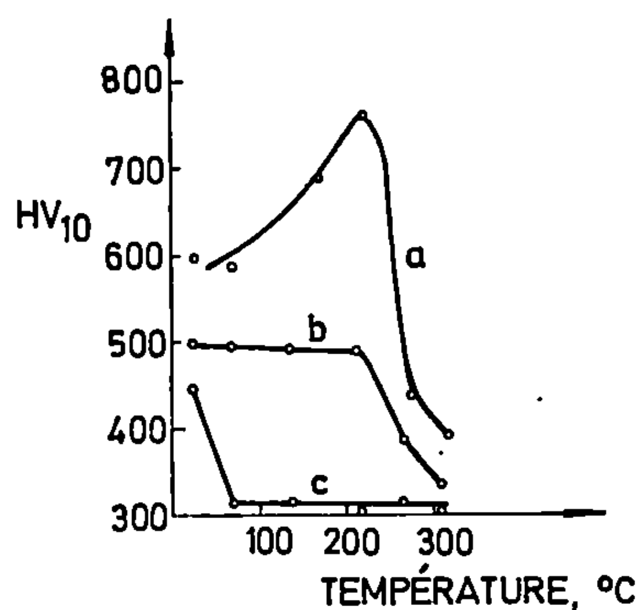
Les éprouvettes sont des barreaux (6 mm en diamètre) de laiton (traités à 400°C) couverts de nickel. L'épaisseur de la couche de nickel était de 0,45 mm, beaucoup plus grande que la diagonale de l'empreinte produite pour mesurer la dureté ([8]).

Les résultats sont présentés dans la figure 1. Nous constatons que le NES présente un phénomène prononcé de durcissement après les traitements thermiques dans l'intervalle de température 30-225°C, phénomène observé par Dubois et Dimitrov ([9]), avec le nickel de zone fondue, la température de recristallisation du NES égalant 250°C (courbe *a*). Après le traitement thermique effectué à la température de 310°C l'éprouvette est chargée cathodiquement, pendant 48 h avec hydrogène (solution 1 *n* H_2SO_4, $j = 0{,}6$ A/dm^2). Puis elle est soumise à la même série de traitements thermiques et les résultats obtenus sont présentés par la courbe *c*. Les résultats obtenus avec une éprouvette chargée avant les traitements thermiques sont présentés par la courbe *b*.

Nous constatons que le chargement cathodique produit une réduction considérable de la dureté du NES qui n'a pas subi un traitement thermique

préalable et que les traitements thermiques dans l'intervalle de température 30-225°C ne produit pas son durcissement.

Le chargement cathodique de l'éprouvette traitée à 310°C produit un accroissement de la dureté, annulé par le traitement thermique à 80°C, qui produit probablement une décomposition du NiH_3.



Nous avons montré que le NES accroît la résistance à la fatigue de l'acier, que la résistance à la fatigue s'accroît encore après un traitement thermique à 200°C et que le chargement cathodique réduit la résistance à la fatigue [(10), (11)], phénomènes qui peuvent être interprétés par les résultats présentés dans la figure 1.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) P. Merklen, *Scripta Met.*, 2, 1968, p. 459.
(2) B. Dubois et A. M. Waché, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1302.
(3) R. Weil, W. N. Jacobus et S. J. DeMay, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964 p. 1046.
(4) B. F. Rothenstein, C. Anghel et M. Lupulescu, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 1766.
(5) B. F. Rothenstein, A. Policec et J. Artzner, *Phys. Stat. Sol.*, 27, 1968, p. K 5.
(6) B. F. Rothenstein et O. F. G. Aczel, *Phys. Stat. Sol.*, 33, 1969, p. K 125.
(7) B. F. Rothenstein et J. Artzner, *J. Appl. Phys.*, 39, 1968, p. 4476.
(8) H. Spähn, *Metalloberfläche*, 13, 1959, p. 127.
(9) B. Dubois et O. Dimitrov, *Mem. scient. Rev. Met.*, 61, 1964, p. 605.
(10) St. Nădăşan, B. Horovitz, B. F. Rothenstein, V. Safta et A. Golea, *Acad. R.P.R. Baza de Cercetări Stiinţifice Timisoara, Studii şi Cercetări Stiinţe Tehnice*, 9, 1962, p. 29.
(11) St. Nădăşan, B. F. Rothenstein, B. Horovitz, V. Safta, I. Kremmer et A. Golea, *Acad. R.P.R., Baza de Cercetări Stiinţifice Timişoara, Studii şi Cercetări Stiinţe Tehnice*, 10, 1963, p. 241.

(*Institut Polytechnique de Timişoara, République Socialiste de Roumanie.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Transformations en refroidissement continu de l'alliage* $UMo_{1,1}$ *en poids depuis le domaine* γ. Note (*) de MM. **Jacques Decours** et **Gilbert Brun**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude en refroidissement continu par dilatométrie et analyse thermique de l'alliage $UMo_{1,1}$ a mis en évidence deux ou trois domaines suivant la taille du grain γ, où les transformations se font par germination et croissance. Les températures de début et de fin de transformation sont relevées de 10 à 20°C quand l'alliage est à grains γ fins. Le carbone a peu d'influence sur les cinétiques de transformation.

Les alliages étudiés possèdent deux tailles de grains γ et deux teneurs en carbone différentes (tableau).

Au cours de l'étude expérimentale, nous avons utilisé un appareil d'analyse thermique permettant d'obtenir des vitesses de refroidissement

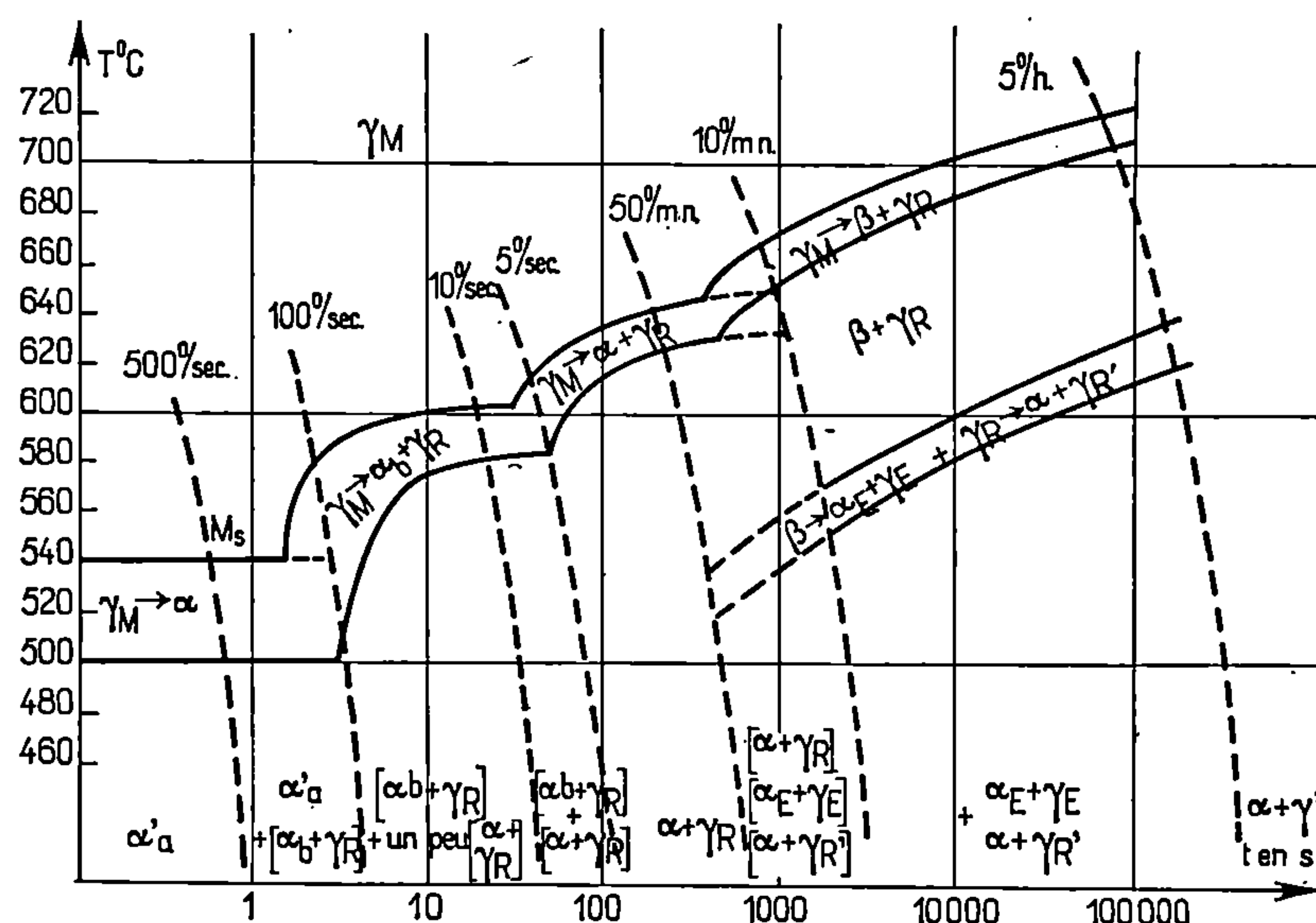


Fig. 1. — Courbes T. R. C., alliage à grains γ gros, bas carbone.

allant de quelques degrés.h^{-1} à 8 000°C.s^{-1}. L'enregistrement des courbes est effectué, soit sur un oscillographe cathodique, soit sur un millivoltmètre comportant un circuit dérivateur.

Les figures 1 à 3 montrent les diagrammes T.R.C. des quatre alliages étudiés.

TABLEAU.

	Taille du grain γ.	Teneur en carbone.
Alliage n° 1.......	>1 mm	200.10^{-6}
» n° 2.......	50 à 100 μmm	200 »
» n° 3.......	>1 mm	800 »
» n° 4.......	50 à 100 μmm	800 »

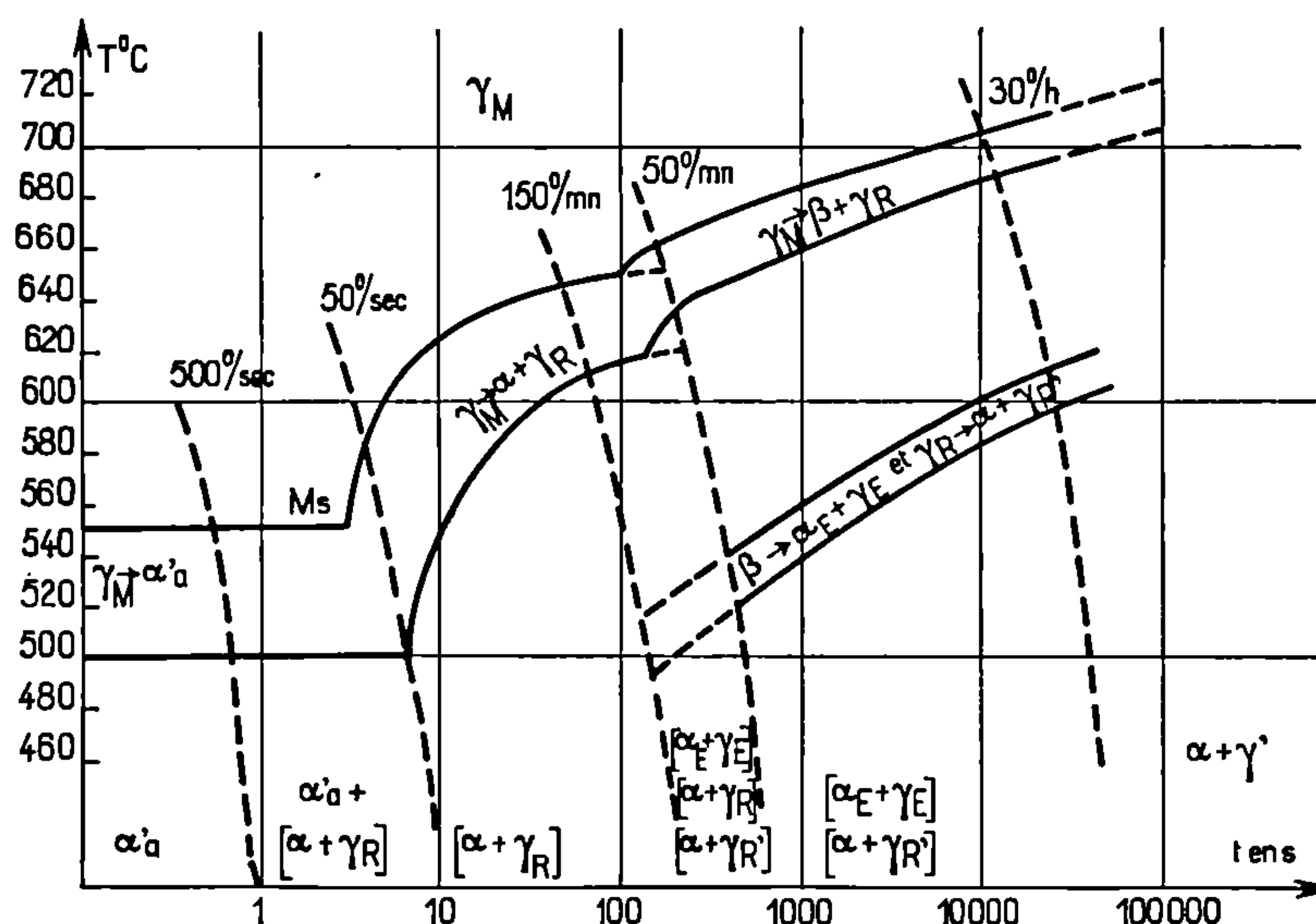


Fig. 2. — Courbes T. R. C., alliage à grains γ fins, bas et haut carbone.

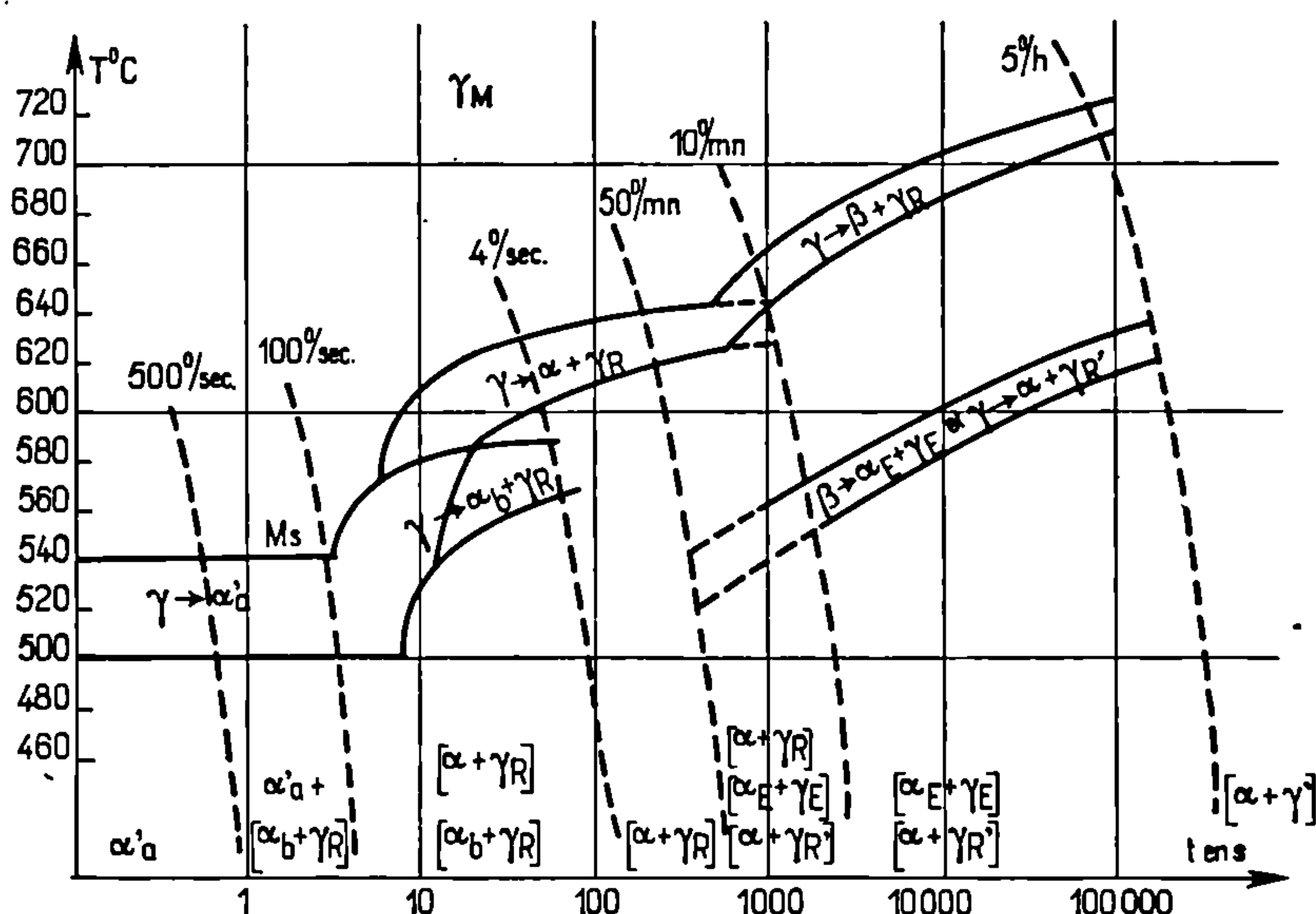


Fig. 3. — Courbes T. R. C., alliage à grains γ gros, haut carbone.

EXPLICATION DE LA PLANCHE.

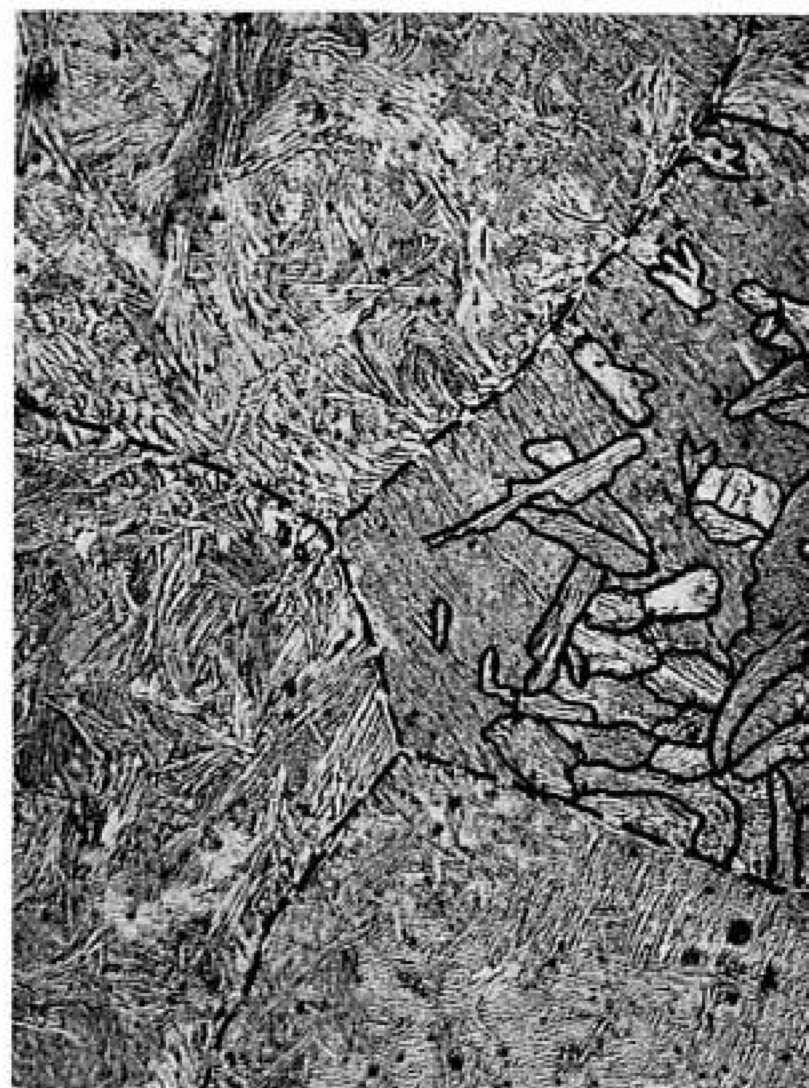
Fig. 5 et 6. — Corrélation entre grains γ, grains α et colonies de lamelles :

Fig. 5 : Transformation par le domaine intermédiaire $\gamma_M \rightarrow \beta + \gamma_R$. Alliage n° 1 refroidi à 2°C/mn.

Fig. 6 : Transformation directe $\gamma_M \rightarrow \alpha + \gamma_R$. Alliage n° 3 refroidi à 100°C/mn.

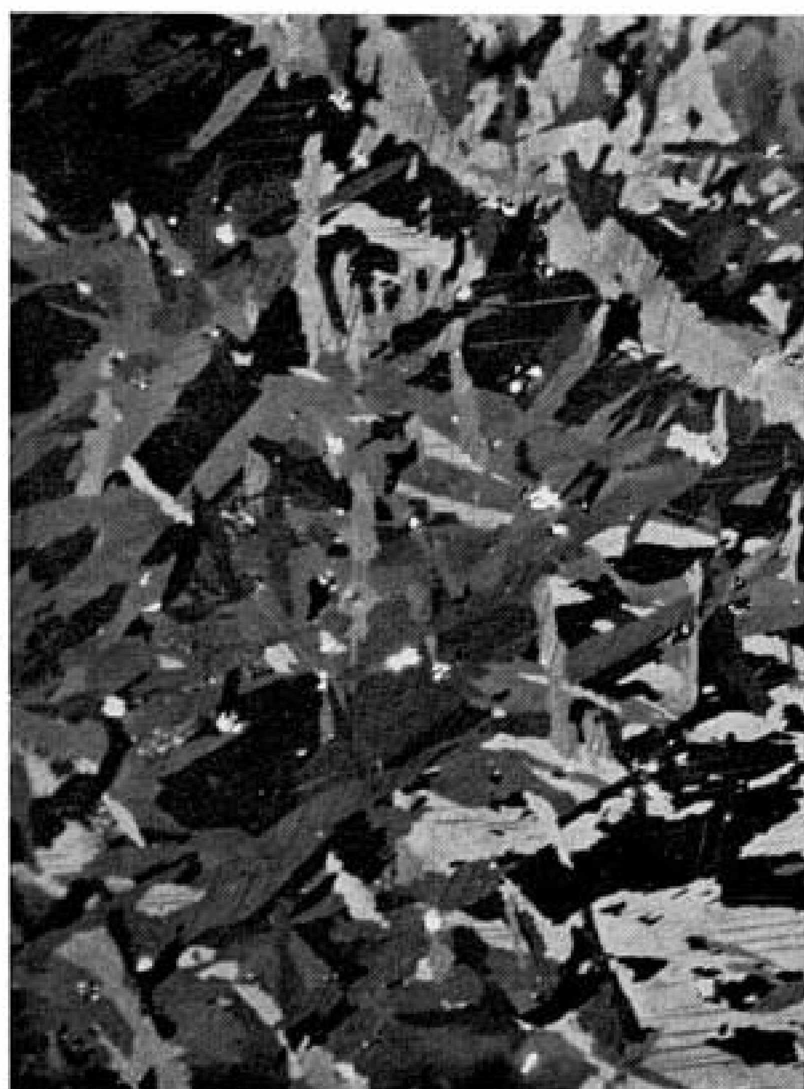


a × 150



b × 150

Fig. 5.



a × 300



b × 300

Fig. 6.

Enfin, rappelons que l'un d'entre nous a déjà montré le rôle important de la taille du grain γ sur le processus de croissance de la phase β dans le domaine $\beta + \gamma_R$ [(2), (3)].

INFLUENCE DE LA TENEUR EN CARBONE. — A taille de grains γ identiques, l'influence du carbone sur les cinétiques de transformation est faible : dans le cas des alliages à gros grains γ l'augmentation de la teneur en carbone a pour effet d'étendre le domaine $\gamma_M \rightarrow \alpha + \gamma_R$ sans affecter l'étendue du domaine $\alpha_b + \gamma_R$ (*fig.* 1 et 3). Dans le cas des alliages à grains γ fins, l'influence du carbone est quasiment nulle.

CORRÉLATION ENTRE LES STRUCTURES OBSERVÉES ET LA VITESSE DE REFROIDISSEMENT. — Lorsque l'alliage subit la transformation dans le domaine intermédiaire $\beta + \gamma_R$, la croissance des grains γ se fait indépendemment des anciens joints γ et il n'y a pas de correspondance entre le gros grain α et la colonie de lamelles (*fig.* 5). Dans le cas où l'alliage subit la transformation directe $\gamma_M \rightarrow \alpha + \gamma_R$, la germination et la croissance de la phase α se font à l'intérieur du grain γ et il y a correspondance entre le grain γ et la colonie de lamelles (*fig.* 6). L'épaisseur et l'écartement moyen des lamelles diminuent quand la vitesse de refroidissement augmente et peuvent atteindre dans le cas d'un alliage à grains γ fins, quelques centaines d'angströms. La figure 7 montre l'influence de la vitesse de refroidissement sur la taille du grain α. Enfin, lorsque l'alliage subit la transformation directe $\gamma_M \rightarrow \alpha_b + \gamma_R$ ou la transformation martensitique $\gamma \rightarrow \alpha'_a$, l'ancien grain γ est constitué de plaquettes de phase α_b sursaturées ou d'aiguilles de martensite.

CONCLUSION. — Cette étude a mis en évidence les influences respectives de la taille du grain γ et de la teneur en carbone sur les mécanismes de transformations de phases de l'alliage $UMo_{1,1}$. Le rôle important de la taille du grain γ dans les transformations par germination et croissance est dû aux processus de diffusion qui les gouvernent pendant le stade de la croissance. Le faible rôle de la teneur en carbone est dû à l'augmentation négligeable du nombre de sites de germination et une étude ultérieure précisera si une germination cohérente de la phase α à l'interface d'un carbure conduit aux mêmes relations d'orientation γ/α que lors de la transformation $\gamma_R \rightarrow \alpha + \gamma_R$.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) J. LEHMANN, *Thèse*, Université de Paris, 1959, Rapport C.E.A.-R 1261.
(2) J. DECOURS, J. LEFRANC et J. LEHMANN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 283.
(3) J. LEHMANN et J. DECOURS, *J. Nucl. Mat.*, 12, 1963, p. 70.

(Centre d'Études Nucléaires de Saclay,
Département d'Études métallurgiques,
Service de Recherches
métallurgiques appliquées,
B. P. n° 2, 91
Gif-sur-Yvette, Essonne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction d'électrons lents de surfaces vicinales. Diagrammes pour les surfaces avec marches simples.* Note (*) de M. **Gordon E. Rhead** et Mme **Janine Perdereau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs ont obtenu des diagrammes de diffraction d'électrons lents pour des surfaces monocristallines de cuivre, d'orientations vicinales proches du pôle (100). Les diagrammes mettent en évidence la présence de marches monoatomiques régulièrement espacées.

Les études de diffraction d'électrons lents (D. E. L.) ont été généralement consacrées aux surfaces d'orientations cristallographiques de bas indices qui ont les structures les plus simples et pour lesquelles les atomes de surfaces sont caractérisés par un petit nombre de configurations différentes. Cependant, on sait que les surfaces de bas indices peuvent présenter des singularités dans les propriétés de surface et ne représentent pas en général les propriétés des surfaces de hauts indices atomiquement rugueuses, possédant un grand nombre de marches et de crans. L'intérêt d'étudier plus précisément la structure et les propriétés de ces surfaces est évidente.

Nous avons entrepris l'étude par D. E. L. de surfaces monocristallines de cuivre d'orientation voisine d'un pôle de bas indice (surfaces dites « vicinales »). Les clichés de diffraction obtenus sont plus complexes que ceux correspondant à une surface de bas indice mais peuvent être interprétés de façon assez élémentaire sans utiliser les théories dynamiques de la diffraction. Les structures obtenues sont celles correspondant au modèle terrasse, marche, cran (terrace, ledge, kink : T. L. K.).

Méthode expérimentale. — Les échantillons étaient découpés à l'aide d'une scie chimique à partir d'une barre monocristalline de cuivre Asarco 99,999 %. Sur chaque échantillon différentes plages planes d'orientation cristallographiques différentes étaient découpées à l'aide d'une machine à étincellage « Servomet ». La précision de l'orientation est de $\pm 0{,}^{\circ}5$. Dans cette première Note, nous décrirons les résultats relatifs à des orientations situées le long de la zone $\langle \bar{1}10 \rangle$. Dans le modèle simple de terrasses, marches et crans, ces surfaces sont représentées par une succession de marches $\langle 11 \rangle$. Nous avons étudié des surfaces désorientées par rapport au plan (100) de 3, 6, 9 et 12° ainsi que la plage (100) elle-même.

Les dimensions des échantillons étaient de 6×15 mm; chaque plage occupait un quart de la surface. Après usinage, les échantillons étaient polis mécaniquement au papier abrasif, polis électrolytiquement dans une solution d'acide phosphorique et finalement soigneusement rincés et séchés.

Immédiatement après polissage les échantillons étaient montés dans la chambre de diffraction, de marque « Varian », rapidement mis sous vide et étuvés.

Nous disposions des accessoires pour le chauffage, la mesure de température, le bombardement par ion argon, et l'introduction des gaz par des

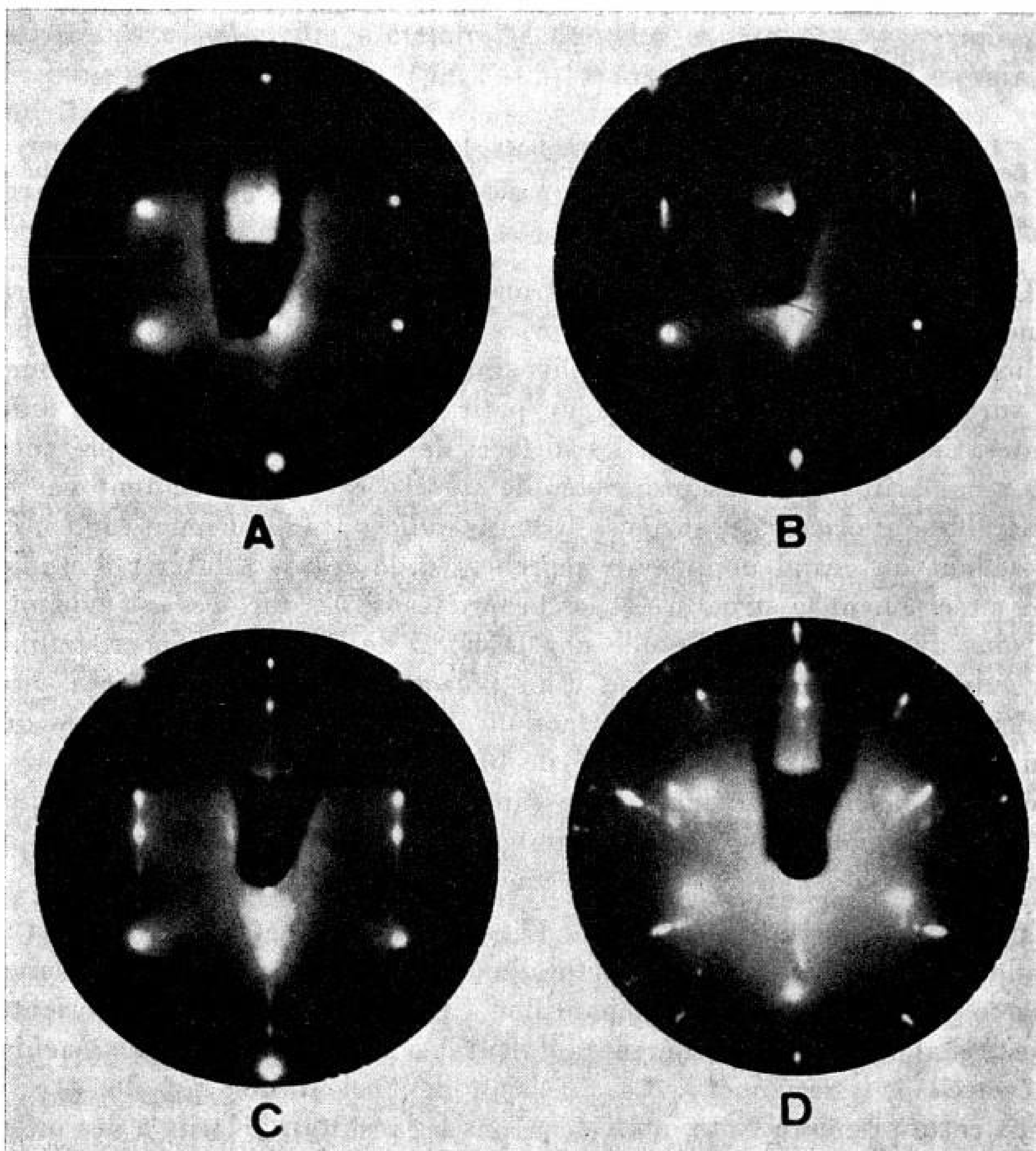


Diagramme de diffraction pour : (A) la surface (100) à 126 eV; (B) l'orientation à 6° de (100) à 126 eV; (C) l'orientation à 12° de (100) à 126 eV; (D) exposition multiple du diagramme de l'orientation précédente, 50 à 250 eV.

vannes à fuites réglables. Les conditions de vide étaient généralement de l'ordre de 10^{-10} Torr.

FIGURES DE DIFFRACTION. — Des diagrammes de diffraction avec des taches fines et intenses sur un faible fond continu, caractéristiques des surfaces propres, étaient obtenues après une dizaine de cycles de bombar-

dement par des ions argon et chauffage (340 V, 5 $\mu A.cm^{-2}$.10 mm) (500 à 600°C, 10 mn). Cependant nous devons signaler que les mêmes diagrammes étaient visibles, quoique moins distincts, immédiatement après l'étuvage de l'appareil et avant aucun traitement de la surface. On peut donc supposer que les structures décrites sont bien caractéristiques du substrat métallique après polissage de l'échantillon.

La figure montre le type de diagramme obtenu. Pour certaines énergies du faisceau d'électron, il apparaît au lieu de tache unique obtenue pour les surfaces de bas indice, pour certaines positions, une paire de taches. Ces taches doubles sont le fait le plus important des clichés de diffraction des surfaces vicinales. L'intervalle entre les taches est inversement proportionnel à la distance séparant, sur le cristal, deux marches régulièrement espacées, de hauteur un atome, nécessaires pour représenter la surface générale. Le diagramme B correspond à une orientation à 6° de (100), les taches sont voisines, alors que sur le diagramme C correspondant à 12° les taches sont bien séparées.

Si on change l'énergie du faisceau d'électrons, les diagrammes pour les surfaces vicinales varient de façon tout à fait inhabituelle par rapport à ce qu'on obtient pour les surfaces de bas indice. Les taches semblent se déplacer en zigzag entre deux positions pour lesquelles il apparaît deux taches d'intensité égale en passant par une position intermédiaire pour laquelle il n'y a qu'une tache. Ce comportement est illustré dans le diagramme D qui correspond à une exposition multiple du diagramme de diffraction de l'orientation à 12° pour une tension variant de 50 à 250 eV.

Ce type de diagramme a déjà été observé par Ellis et Schwoebel ([1]) dans le cas d'une surface vicinale de dioxyde d'uranium. Nous mettons ici en évidence la présence de marches monoatomiques dans le cas de surfaces métalliques. Ellis et Schwoebel ont donné une interprétation basée sur les calculs de facteurs de structure par ordinateur. Nous nous proposons de donner dans une deuxième Note une interprétation détaillée des diagrammes qui est plus directe et qui est fondée sur un modèle optique de diffraction.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

([1]) W. P. Ellis et R. L. Schwoebel, *Surface Sci.*, 11, 1968, p. 82.

(*Laboratoire de Chimie Appliquée,*
École Nationale Supérieure de Chimie,
11, *rue Pierre-et-Marie Curie,*
75, *Paris,* 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'interprétation des profils de polissage aux joints de grains de l'aluminium.* Note (*) de M. **Bernard Baroux**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans certaines conditions la dissolution anodique d'un bicristal d'aluminium fait apparaître le long du joint intergranulaire un profil qui peut être un creux ou un relief. Ce phénomène doit être relié, non à un équilibre de tensions superficielles mais à une modification du champ de surface au voisinage du joint.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit le comportement des joints intergranulaires de l'aluminium lors d'un polissage électrolytique dans des bains contenant de l'acide perchlorique. La figure 1 représente les profils obtenus pour un bicristal de flexion symétrique d'axe ⟨001⟩ poli suivant deux plans S_1 et S_2 en zone sur l'axe de flexion. A l'intersection du joint et du plan S_1 le polissage fait apparaître un sillon et à celle du joint et du plan S_2 il fait apparaître un relief. Lorsque le polissage est effectué suivant un plan S_3 dont la normale est voisine de l'axe de flexion, aucun profil n'apparaît.

Nous avons tout d'abord pensé que les profils observés correspondaient à un équilibre local gouverné par les lois de tensions superficielles. Si l'on appelle l'angle formé par la surface avec le plan de joint (*fig.* 1), γ_S l'énergie superficielle, γ'_S sa dérivée par rapport à α et γ_J l'énergie de joint, la formule de Herring ([2]) déterminant le profil d'énergie minimale, s'écrit

$$\gamma_J = 2(\gamma_S \cos\alpha - \gamma'_S \sin\alpha). \quad (1)$$

Pour des plans de types S_1 et S_2 les valeurs de l'énergie de surface sont égales à une même quantité γ_S et celles de sa dérivée ont même module γ'_S et des signes opposés. Comme d'autre part les angles α_1 et α_2 différant peu de $\pi/2$, on en tire

$$\frac{\pi}{2} - \alpha = \frac{\gamma_J}{2\gamma_S} + \varepsilon\frac{\gamma'_S}{\gamma_S}, \quad (2)$$

où $\varepsilon = +1$ si $\alpha = \alpha_1$ et $\varepsilon = -1$ si $\alpha = \alpha_2$.

On voit que si γ'_S est grand devant γ_J les angles $[(\pi/2) - \alpha_1]$ et $[(\pi/2) - \alpha_2]$ sont opposés. On pourrait s'expliquer ainsi la formation d'un profil en relief sur le plan S_2 et en creux sur le plan S_1.

Cependant, en appliquant le même raisonnement à un plan de type S_3, voisin d'un plan {001} et auquel correspond donc une valeur de γ'_S élevée, on devrait nécessairement obtenir un profil important. L'expérience montre ([1]) qu'il n'en est rien et qu'au contraire aucun profil n'est observé tant que l'angle formé par la normale au plan avec l'axe de flexion est inférieur à un angle φ_0 voisin de 45°. De même, pour un plan de type S_1 ou S_2, aucun profil n'est observé si la désorientation du bicristal est infé-

rieure à 15°, c'est-à-dire si le plan de surface, fait avec un plan {001} un angle inférieur à 7° 30'.

Une telle interprétation du profil de polissage par les lois des tensions superficielles est donc erronée. Nous avons alors pensé que l'explication pouvait résider dans une modification du champ cristallin superficiel au au voisinage de l'intersection d'un joint et du plan de polissage. La disso-

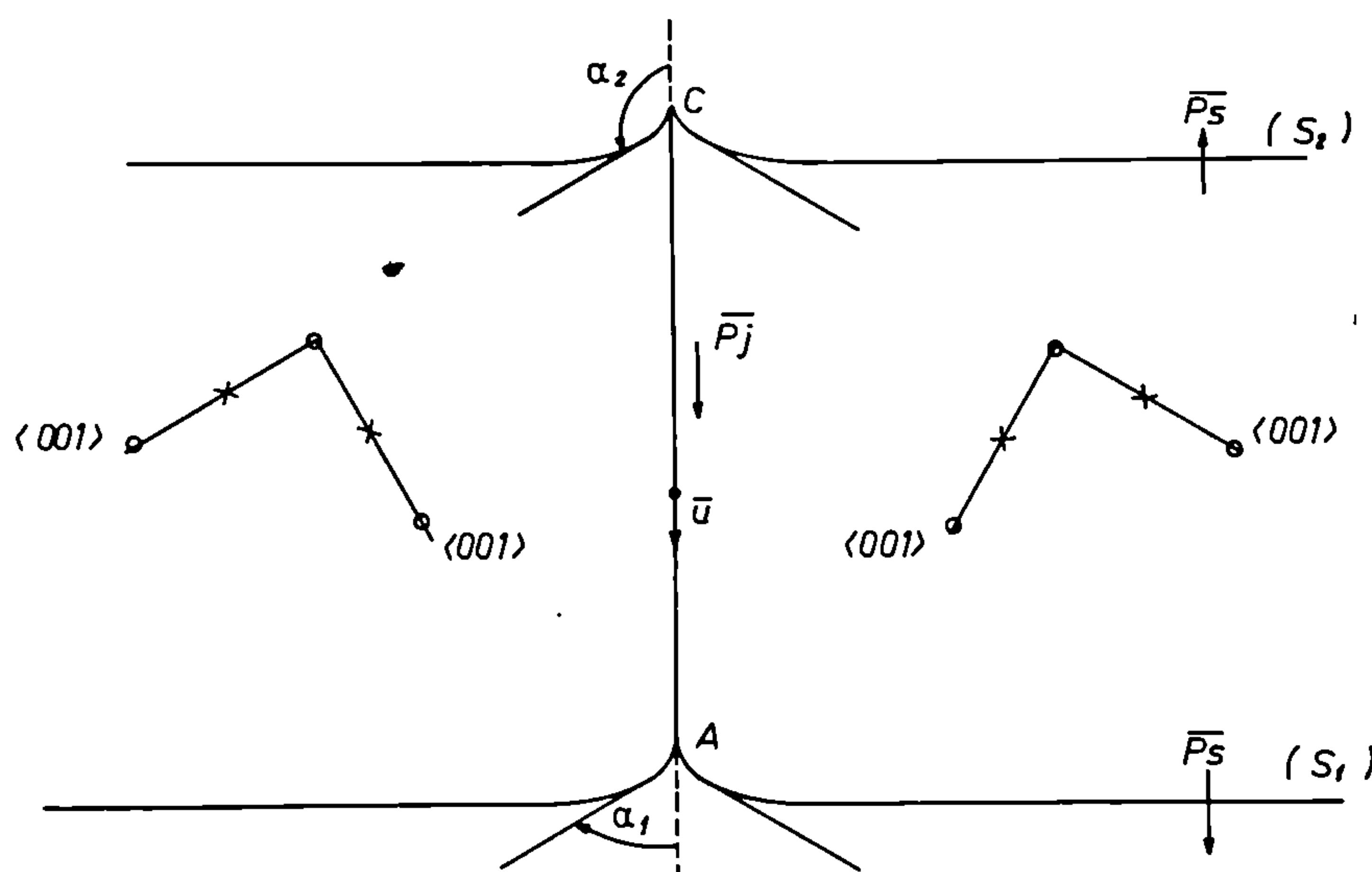


Fig. 1. — Le polissage d'un plan de type S_1 fait apparaître un sillon. Le polissage d'un plan de type S_2 fait apparaître un relief. La zone C est donc cathodique et la zone A anodique.

lution anodique se fait plus facilement dans le sens $\overline{AC}$ que dans le sens $\overline{CA}$ (*fig.* 1). La zone superficielle voisine de A est anodique par rapport à la surface S_1 et celle entourant C est cathodique par rapport à S_2. La figure 2 représente l'énergie potentielle E d'un ion de charge $+ Ze$ placé à la distance x d'une surface métallique (S). La fonction $E(x)$ présente un minimum pour une valeur x_0 de x. Lorsque l'ion est lié au métal sa distance à la surface est égale à x_0 et son énergie est $-Q_0$. La quantité Q_0 représente donc l'énergie qu'il faut fournir à cet ion pour le séparer du métal et le mettre en solution, la dissolution anodique est d'autant plus facile que la quantité Q_0 est plus faible.

Un calcul classique ([3]) montre qu'en première approximation et dès que x est suffisamment grand, on a

$$E = -\frac{Z^2 e^2}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{4x},$$

où ε_0 est la permittivité diélectrique du vide. On sait également ([3]) que cette fonction peut être modifiée par l'existence au voisinage de la surface d'un déséquilibre entre les répartitions des charges positives et négatives.

Cette double couche, caractérisée par un moment dipolaire superficiel $\overline{P}_S$ produit un potentiel électrique qui, à une distance x de la surface, vaut $(-P_S/2\varepsilon_0 x)$ où P_S est la valeur de la projection de $\overline{P}_S$ sur la normale rentrante $\bar{s}$ à la surface.

La fonction $E(x)$ est donc augmentée si P_S est négatif et diminuée si P_S est positif. L'énergie de dissolution Q_0 sera donc une fonction décrois-

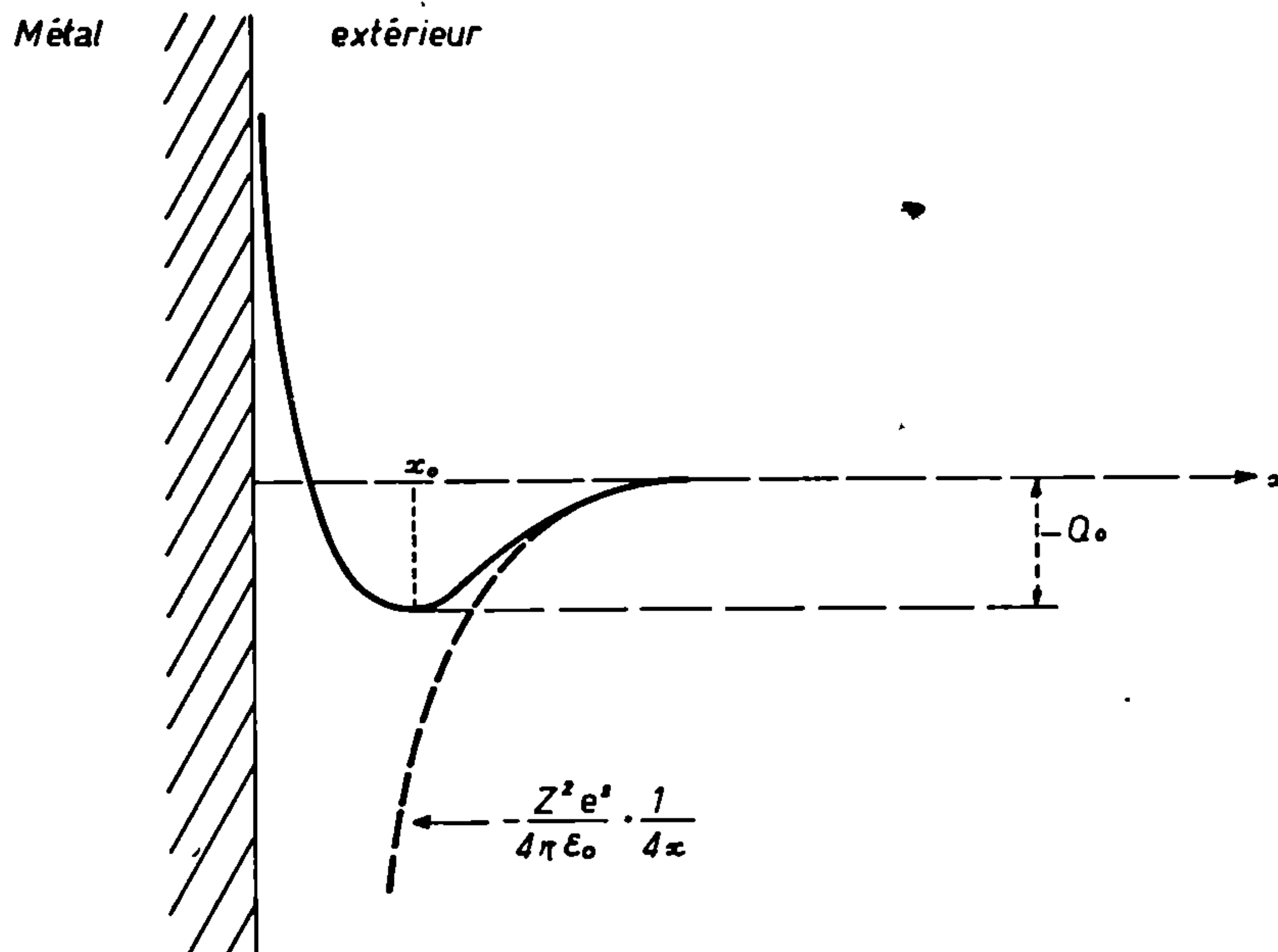


Fig. 2. — Énergie potentielle d'un ion de charge $+Z_e$ placé à la distance x de la surface métallique.
L'aptitude à la dissolution anodique croît quand Q_0 décroît.

sante de P_S. Une surface est d'autant plus apte à la dissolution anodique que la quantité P_S est plus faible (en valeur algébrique).

Pour expliquer les phénomènes observés au voisinage de l'intersection d'un joint et d'un plan de surface il suffit donc d'admettre l'existence le long du joint d'un moment dipolaire propre $\overline{P}_J$, parallèle au vecteur $\overline{CA}$ (*fig.* 1). Soit $\bar{u}$ le vecteur unitaire de même sens que CA. Posons

$$\overline{P}_J = P_J \bar{u}.$$

A l'intersection du joint et d'un plan de surface la normale rentrante $\bar{s}$, le moment résultant est

$$\overline{P}'_S = P_S.\bar{s} = P_J.\bar{u}.$$

Sa projection sur $\bar{s}$ vaut donc

$$P'_S = \overline{P}'_S.\bar{s} = P_S + (\bar{s}.\bar{u})\, P_J.$$

Pour un plan de type (S_1) [resp. : de type (S_2)], le produit ($\bar{s}.\bar{u}$) est négatif (resp. positif). La région entourant A (resp. C) est donc anodique (resp. cathodique) relativement aux autres régions du plan de surface. Enfin pour un plan de type S_3, par exemple le plan {001} perpendiculaire à l'axe de flexion le produit $\bar{s}.\bar{u}$ est nul et aucune différence n'est observée.

Une telle hypothèse explique bien les résultats obtenus mais suppose l'existence au voisinage du joint d'une « structure de transition » [4] permettant de définir une direction et un sens privilégiés dans le joint qui sont la direction et le sens du vecteur P_J. Nous avons établi pour cette structure un modèle rendant compte de cette forme particulière d'anisotropie [5].

(*) Séance du 3 novembre 1969.

(1) B. Baroux, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 887.
(2) W. W. Mullins, *Solid surface morphologies governed by capillarity*, p. 62, in *Metal Surfaces* (American Society for Metals, 1963).
(3) C. Herring, *The Atomistic theory of metallic surfaces*, p. 1 in *Metal Interfaces* (American Society for Metals, 1952).
(4) C. Goux, *Acta Met.*, 11, 1963, p. 112.
(5) B. Baroux, M. Biscondi, C. Goux (à paraître).

*(Département de Métallurgie,
École Nationale Supérieure
des Mines de Saint-Étienne,
158 bis, cours Fauriel,
42-Saint-Étienne, Loire.)*

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE — *Étude de la sélectivité des polyélectrolytes anioniques en fonction de leur densité de charge.* Note (*) de Mme **Marguerite Rinaudo** et M. **Michel Milas**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous proposons de mesurer par une méthode conductimétrique la fixation sélective des cations monovalents Li^+ et K^+ sur un polyélectrolyte. Cette étude effectuée sur des carboxyméthylcelluloses (CMC) à degrés de substitution variables permet de montrer que la densité de charge conditionne étroitement les propriétés de fixation et d'échange d'ions. De plus, on montre que ce n'est qu'à partir du moment où l'ionisation effective du polyélectrolyte devient constante que ses propriétés d'échangeurs se manifestent; ceci implique l'existence d'une localisation sur sites des cations.

La mesure de la conductivité au cours de la neutralisation d'une solution de polyélectrolyte sous la forme acide par les bases LiOH, KOH et leur mélange équimoléculaire permet de déduire en fonction du degré de neutralisation les fractions d'ions $Li^+(\bar{x}_{Li})$ et $K^+(\bar{x}_K)$ retenues au voisinage du polyélectrolyte avec $[Li]/[K] = 1$ et $\bar{x}_{Li} + \bar{x}_K = 1$.

En effet, nous avons précédemment montré [1] que

$$\bar{x}_{Li} = \frac{\chi_t - \chi_{exp} + \dfrac{10^{-3} c_p (\lambda_{Li} - \lambda_K)(1-k)(\alpha' - i)}{2}}{10^{-3} c_p (\lambda_{Li} - \lambda_K)(1-k)(\alpha' - i)}.$$

Dans cette expression, on a successivement : χ_t, la valeur théorique de la conductivité spécifique de la solution neutralisée par le mélange des deux bases en absence de sélectivité; χ_{exp} la valeur expérimentale de la conductivité spécifique de la solution neutralisée par le mélange des deux bases; λ_{Li} et λ_K les conductivités équivalentes des cations Li^+ et K^+; k le facteur de conduction des ions compensateurs liés; $i = \varphi\alpha'$ l'ionisation effective, avec φ la fraction d'ions compensateurs libres et α' le degré de neutralisation; c_p la concentration en polyélectrolyte exprimée en équivalent-gramme par litre. A l'aide de cette relation, nous pourrons suivre la compétition entre les deux cations Li^+ et K^+ par la différence de conductivité $(\chi_t - \chi_{exp})$. S'il existe une fixation préférentielle, la valeur de la conductivité lors du dosage par le mélange équimoléculaire tend à se rapprocher de la valeur obtenue lors du dosage par la base dont le cation est le moins fixé.

Nous avons effectué les dosages à 25°C à l'aide d'un pont « Philips » (1000 c/s) et d'une cellule de mesure à électrodes de platine platiné. Les sels de sodium des CMC préparés dans notre laboratoire [2] ont pour degré de substitution $(\overline{DS})$: 2,9, 2,4, 1,7 et 1,25. Nous préparons l'acide CMCH par passage du sel de sodium des CMC sur résine échangeuse d'ions (type

Amberlite IR 120 H). La concentration en acide (c_p) est toujours ajustée à 5.10^{-3} N avant la neutralisation par les bases LiOH N/10, KOH N/10 et leur mélange équimoléculaire.

Connaissant les valeurs du facteur de conduction k et de l'ionisation effective i en fonction du degré de neutralisation α' pour les CMC étudiées ([3]),

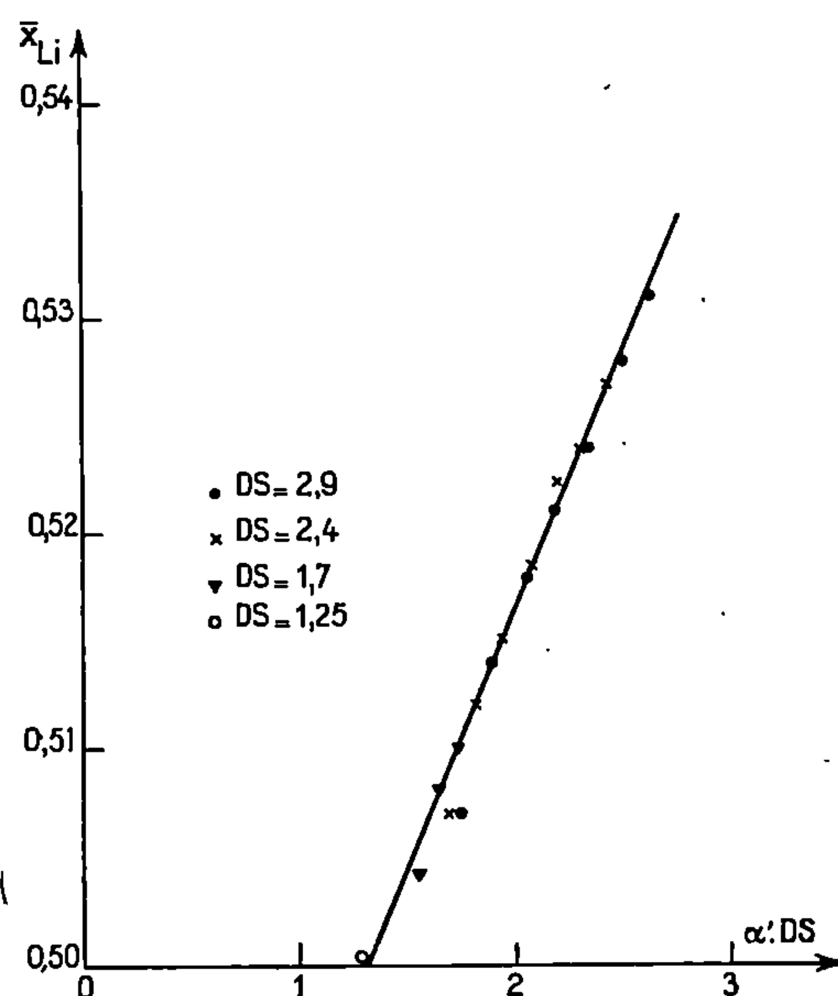


Fig. 1. — Fraction $\bar{x}_{Li}$ des ions Li^+ fixés en fonction de ($\alpha'.\overline{DS}$) pour un rapport de concentration totale $[Li^+]/[K^+] = 1$.

nous déterminons les valeurs de la fraction des ions Li^+ fixés en fonction de leur degré de neutralisation α'. L'ensemble des valeurs est consigné dans le tableau ci-dessous.

Fraction $\bar{x}_{Li}$ des ions Li^+ fixés, avec $\bar{x}_{Li} + \bar{x}_K = 1$, en fonction du degré de neutralisation α' des CMCH de différents DS, pour un rapport de concentration totale en ions Li^+ et K^+ égal à 1.

DS.	α'...	0,55.	0,60.	0,65.	0,70.	0,75.	0,80.	0,85.	0,90.	1
2,9	$\Delta\chi_{l-p}.10^6$...	0	0,36	0,73	1,1	1,46	1,83	2,19	2,55	3,3
	$\bar{x}_{Li}$	0,5	0,507	0,514	0,518	0,521	0,524	0,528	0,531	0,533
2,4	$\Delta\chi_{l-p}.10^6$...	0	0	0	0,36	0,72	1,06	1,45	1,82	2,7
	$\bar{x}_{Li}$	0,5	0,5	0,5	0,507	0,512	0,515	0,518	0,522	0,527
1,7	$\Delta\chi_{l-p}.10^6$...	0	0	0	0	0	0	0	0,25	0,70
	$\bar{x}_{Li}$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,504	0,510
1,25	$\Delta\chi_{l-p}.10^6$...	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$\bar{x}_{Li}$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Nous représentons sur la figure 1 les variations de $\bar{x}_{Li}$ en fonction de la densité de charge théorique portée par le polyélectrolyte et qui est représentée par le produit $(\alpha'.\overline{DS})$.

Nous pouvons également signaler qu'une étude potentiométrique comportant la mesure du pH au cours des mêmes dosages et celle de l'activité des ions Na^+ dans une solution de CMCNa en présence des chlorures

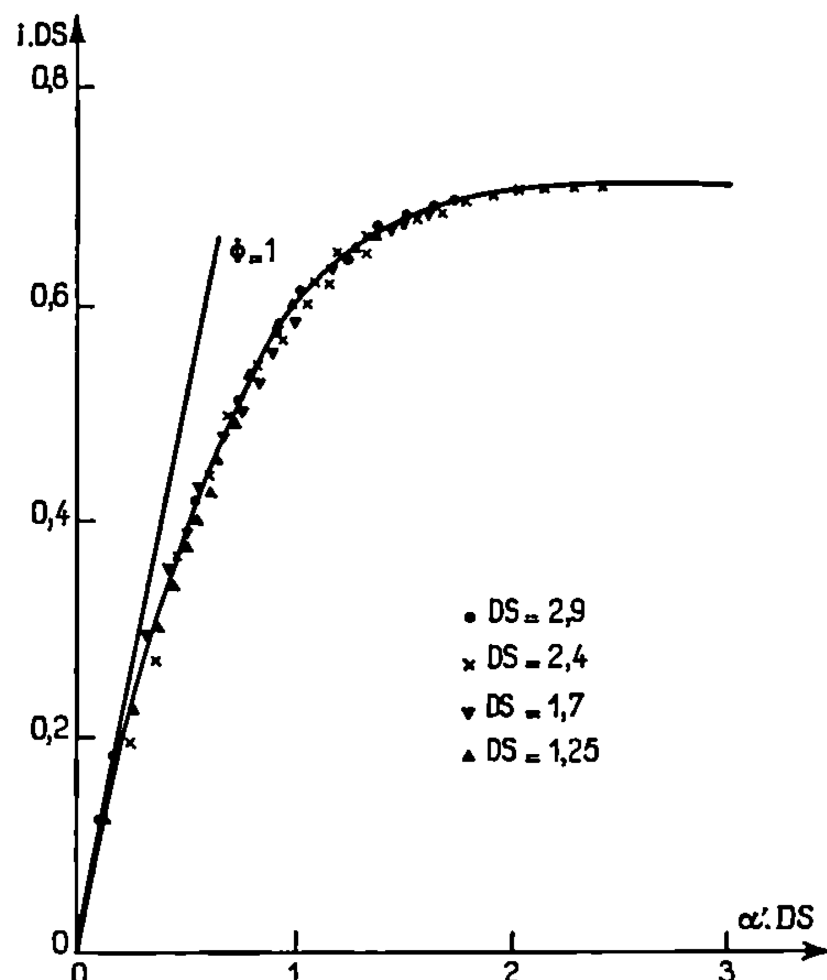


Fig. 2. — Neutralisation de CMCH par les bases monovalentes : variation de $i.\overline{DS}$ en fonction de $(\alpha'.\overline{DS})$.

de différents cations monovalents ([3]) nous a permis de confirmer les résultats conductimétriques que nous proposons dans ce travail.

Nous mettons nettement en évidence par cette technique le comportement différent des cations Li^+ et K^+; cette différence ne commence à se manifester que pour une certaine valeur du degré de neutralisation α' dépendant du $\overline{DS}$ du polyélectrolyte. D'après la figure 1, on peut noter que la sélectivité apparaît pour une valeur $(\alpha'.\overline{DS})$ bien déterminée et égale à 1,30.

En fait, si par analogie on porte sur une courbe (*fig.* 2) la variation du produit $i.\overline{DS}$ en fonction de $(\alpha'.\overline{DS})$ pour les mêmes polyélectrolytes ([3]), on constate que l'apparition d'un palier pour l'ionisation effective correspond à l'apparition d'une sélectivité. On peut avancer l'hypothèse qu'elle implique l'existence d'une espèce de cations particuliers associés au polyélectrolyte par une liaison électrostatique forte (du type paire d'ions) pour les densités de charges élevées.

Nous pouvons conclure de cette étude que le polyélectrolyte, à partir d'une densité de charge suffisante ($\alpha'.\overline{DS} = 1{,}3$ dans le cas des ions monovalents) se comporte comme un échangeur d'ions que nous pouvons étudier en phase homogène. De plus, nous montrons que cette sélectivité entraîne l'existence de trois types d'ions compensateurs : une fraction φ osmotiquement libre, une fraction liée sur site sous forme de paires d'ions qui entraîne l'intervention de la nature du cation compensateur, et enfin une fraction retenue par le champ électrostatique créé au voisinage du polyion.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

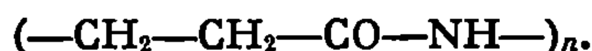
(1) M. Rinaudo et M. Milas, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(2) G. Hudry-Clergeon, *Thèse Doctorat Spécialité Sciences*, Grenoble, 1965.
(3) M. Milas, *Thèse Doctorat Spécialité Sciences*, Grenoble, 1969.

(*Faculté des Sciences,*
Centre de Recherches
sur les Macromolécules végétales,
CEDEX n° 53,
38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation avec migration d'hydrogène d'acrylamides* N-*substitués*. Note de (*) M. **Bernard Sebille**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation et polymérisation anionique de N-méthylacrylamide et de N-méthoxyméthylacrylamide. Les polymères, de faible masse moléculaire, ont des caractéristiques spectroscopiques qui permettent de conclure à une polymérisation par transfert d'hydrogène formant principalement des chaînes polyamides.

L'acrylamide se polymérise en solution en présence de bases fortes en donnant naissance à un enchaînement polyamide



$$(-CH_2-CH_2-CO-NH-)_n.$$

La préparation de la poly-β-alanine par cette méthode a été décrite pour la première fois par Breslow et coll. ([1]). Cette réaction a été observée également avec des acrylamides substitués à l'azote par des groupements hydrocarbonés [([2]), ([3])], cétones ([4]) ou amides ([5]). Les catalyseurs utilisés étaient la plupart du temps le tertiobutylate de sodium ou des organoalcalins comme le butyl-lithium : leur incorporation au polymère a été l'objet de controverse. Nous avons employé comme amorceur de la polymérisation un agent de métallation de la fonction amide : l'hydrure de sodium dont l'efficacité a été vérifiée en polymérisant le N-méthylacrylamide.

Préparation des monomères. — N-*méthylacrylamide*

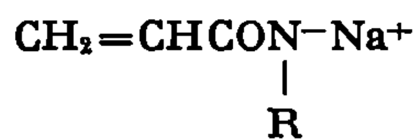


$$(CH_2=CH-CO-NH-CH_3).$$

Ce composé est préparé par la méthode de Moureu ([6]). Le produit est purifié par distillation sous vide ($É_{8}$ 79°C; Rdt 54 %).

N-*méthoxyméthylacrylamide* ($CH_2=CH-CO-NH-O-CH_3$). — La préparation a été réalisée par une méthode voisine de celle décrite par Dowbenko et coll. ([7]) par action du paraformaldéhyde sur l'acrylamide en milieu basique puis éthérification par le méthanol en milieu acide. La distillation du produit, délicate en raison de sa facilité de polymérisation, a pu être effectuée avec un appareil à distillation moléculaire en couche mince ([8]). Toutefois l'analyse du produit fait apparaître un certain excès d'azote dû vraisemblablement à la présence d'acrylamide entraîné au cours de la distillation. Rdt 50 %; η_{25}^{D} 1,4718; N% : calculé, 12,17; trouvé, 12,6.

Polymérisations anioniques et radicalaires. — Tous les essais ont été faits en présence d'hydrure de sodium agissant comme amorceur. Celui-ci réagit sur les monomères avec formation d'amidure



$$CH_2=CHCON(R)^{-}Na^{+}$$

qui peut amorcer la polymérisation.

L'opération est effectuée dans un tube sec sous atmosphère d'azote avec des solvants soigneusement desséchés, introduits à l'aide d'une seringue. Les polymères sont obtenus sous forme de gel, de précipité ou en solution selon le solvant employé et sont ensuite dissous dans le méthanol qui détruit l'excès d'hydrure. Le mélange est neutralisé par une solution diluée d'acide acétique et le polymère est précipité à l'éther éthylique. La dissolution suivie de précipitation est répétée deux fois.

Nous avons également procédé à une polymérisation radicalaire afin de comparer les échantillons obtenus. La réaction a lieu dans le benzène en présence d'azobisisobutyronitrile à 60°C.

L'ensemble des résultats est rassemblé sur le tableau I. D'une manière générale, la nature du solvant et la température n'ont pas une influence décisive sur le taux de conversion dans les conditions expérimentales considérées. Nous avons cependant noté que l'emploi d'un solvant polaire ou une augmentation de la température avaient pour effet d'augmenter la coloration du milieu et de diminuer le taux de conversion. Ceci doit être imputé à la dégradation des produits dans le milieu fortement basique.

TABLEAU I.

Polymérisations anioniques du N-*méthylacrylamide et du* N-*méthoxyméthylacrylamide.*

Monomère.	N°	Température (°C).	Durée (h).	Concentration du monomère (g/100 cm³).	Concentration du catalyseur (mole cat. par mole monomère).	Taux de conversion (%).	Solvant.
N-méthyl-acrylamide (NMA).	4	50	3,5	50	0,07	97	THF
	5	50	3	50	0,065	Quant.	HMPT
	6	18	24	50	0,10	94	HMPT
	7	18	24	24	0,11	94	HMPT
	8	18	24	10	0,10	92	HMPT
	10	90	3	10	0,14	58	ClBz
	11	90	2,5	9	0,14	68	ClBz
	12	18	24	16	0,10	96	ClBz
N-méthoxy-méthyl-acrylamide (MMA).	1	18	48	17,7	0,19	50	HMPT
	2	18	48	16,7	0,18	68,5	ClBz
	3	18	24	16,7	0,19	41	ClBz
	4	18	48	16,7	0,21	51	ClBz
	5	18	48	16	0,18	65	ClBz-HMPT (10/1)
	6	18	48	20	0,20	41	Bz
	8	18	48	21	0,23	66	OBu-THF (6/4)
	9	18	48	17	0,19	66	OBu-THF (7/5)

THF, tétrahydrofuranne; HMPT, hexaméthylphosphoramide; Bz, benzène; ClBz, chlorobenzène; OBu, oxyde de butyle.

Les rapports indiqués pour les mélanges de solvants sont les rapports en volume.

ÉTUDE DES PRODUITS OBTENUS. — La viscosité des solutions aqueuses des produits obtenus est faible : $[\eta] = 0{,}11$ dl/g pour l'échantillon PNMA 12 et $[\eta] = 0{,}05$ dl/g pour l'échantillon PMMA 8. Il s'agit donc d'enchaînements de faible masse moléculaire comme cela a déjà été observé avec les dérivés N-substitués de l'acrylamide [(2), (3)].

La polymérisation de type vinylique laisse subsister dans le polymère des fonctions —CO—NH—R tandis que la polymérisation avec transfert d'hydrogène fait apparaître au contraire le groupement amide secondaire —CO—N(R)—. Nous avons examiné plus spécialement par spectroscopie infrarouge, la bande de valence $\nu_{C=O}$ (bande amide I) et la bande de combinaison $\delta_{NH} + \nu_{CN}$ (bande amide II). Le tableau II résume les résultats obtenus.

TABLEAU II.

Fréquence d'absorption infrarouge des produits étudiés.

Produits.	Amide I $\nu_{C=O}$ (cm^{-1}).	Amide II $\delta_{NH} + \nu_{CN}$ (cm^{-1}).	Intensité de la bande Amide II.
N-méthylacrylamide	1670	1540	–
Polymère radicalaire	1650	1550	–
« ionique	1630	1560	Très faible
N-méthoxyméthylacrylamide	1670	1540	–
Polymère radicalaire	1665	1540	–
» ionique	1650	1550	Très faible

Le passage du monomère au polymère entraîne un abaissement de la fréquence de la bande amide I. Cette propriété générale est très accentuée lorsqu'il s'agit de polymère préparé par voie anionique et s'explique par la formation de fonctions amides disubstituées. D'autre part, l'intensité de la banque amide II est considérablement réduite et peut même disparaître complètement pour certains essais, ce qui constitue une preuve de la polymérisation avec transfert d'hydrogène.

Un examen par analyse thermique différentielle montre que le poly-N-méthylacrylamide préparé par voie ionique fond à 205 °C mais la fusion est suivie immédiatement par un effet thermique important correspondant à une dégradation. L'échantillon préparé par voie radicalaire ne présente aucun effet thermique au-dessous de 250°C mais subit vers cette température une importante dégradation. Le poly-N-méthoxyméthylacrylamide ne présente aucune fusion nette quel que soit le mode de polymérisation.

CONCLUSION. — La polymérisation des dérivés N-monosubstitués de l'acrylamide ($N—CH_3$ et $N—CH_2—O—CH_3$) peut donc s'effectuer avec

transfert d'hydrogène à l'aide d'hydrure de sodium en donnant des produits ayant une fonction amide dans la chaîne principale.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) D. S. BRESLOW, G. E. HULSE et A. S. MATLACK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 1957, p. 3760.

(2) K. YOKOTA, M. SHIMIZU, Y. YAMASHITA et Y. ISHII, *Makromolecular Chemie*, 77, 1964, p. 1.

(3) A. LEONI, M. GUAITA et G. SAINI, *La Chimica et l'Industria*, 47, n° 4, 1965, p. 373.

(4) H. SEKIGUCHI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1968, p. 3337.

(5) J. B. POMPON, *Thèse Doc. Ing.*, Paris, 1965.

(6) M. C. MOUREU, *Ann. Chim. Phys.*, II, 7, 1894, p. 178.

(7) R. DOWBENKO, R. M. CHRISTENSON et A. N. SALEM, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, p. 3458.

(8) Appareil à distillation moléculaire type Micro fabriqué par la Société Schott et Gen.

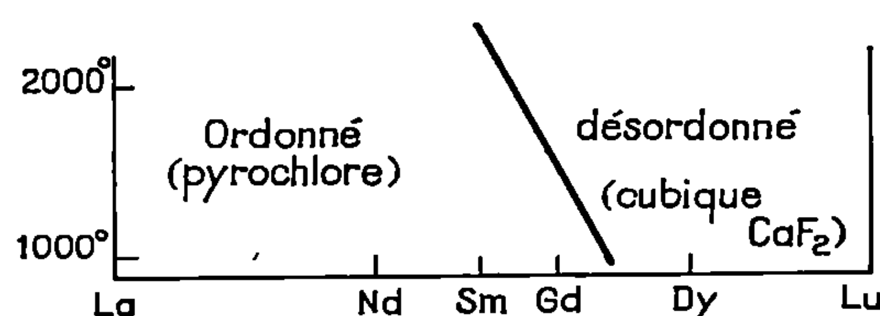
(Laboratoire de Chimie macromoléculaire,
École Supérieure de Physique
et Chimie industrielles
de la Ville de Paris,
10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la non-stœchiométrie et de l'établissement de l'ordre sur la microdureté des solutions solides zircone-oxydes de terres rares.* Note (*) de M[lle] ANNE-MARIE LEJUS et M. ROBERT COLLONGUES, présentée par M. Georges Chaudron.

La variation de microdureté des solutions solides zircone-oxydes des lanthanides a été étudiée, d'une part en fonction de la nature et de la concentration en élément lanthanide, d'autre part en fonction des phénomènes d'ordre intervenant dans la solution solide.

Dans une Note précédente (1) nous avions signalé l'existence d'anomalies dans la variation, en fonction de la composition, de la microdureté des solutions solides zircone-chaux. Ces anomalies semblaient liées à des modifications structurales de la solution solide.

Nous nous proposons, dans cette Note, d'étudier la variation de la microdureté des solutions solides zircone-oxydes des lanthanides en fonction, d'une part de la nature et de la concentration en élément lanthanide, d'autre part des phénomènes d'ordre intervenant dans la solution solide.



On sait en effet que la zircone forme avec les oxydes des lanthanides des solutions solides lacunaires de formule générale $Zr_{1-x}Ln_xO_{2-(x/2)}\square_{x/2}$. A la composition $Zr_2Ln_2O_7$ ($x = 0{,}5$), ces solutions solides présentent une transformation désordre-ordre (2), la température de transition étant d'autant plus basse que le numéro atomique de l'élément lanthanide est plus élevé.

La phase ordonnée a la structure pyrochlore. Elle est non stœchiométrique et son domaine d'homogénéité s'étend de part et d'autre de la composition $Ln_2Zr_2O_7$. Elle correspond à la formule générale $Ln_{2\pm y}Zr_{2\mp y}O_{7\mp y/2}\square_{1\pm y/2}$.

Nos échantillons destinés aux mesures sont préparés par fusion au four à plasma de blocs frittés de la solution solide ZrO_2-Ln_2O_3 de composition choisie. La fusion est suivie d'une trempe à l'air. La dimension moyenne des grains du lingot fondu est de 50 μ. La microdureté est mesurée par la méthode Vickers sous une charge de 100 g. Le diamètre de l'empreinte est alors de l'ordre de 10 μ, c'est-à-dire suffisamment petit par rapport aux dimensions des cristaux pour que la mesure ne soit pas affectée par l'influence des joints de grains.

1° *Variation de la microdureté de la solution solide désordonnée en fonction de la composition* (solutions solides ZrO_2-Gd_2O_3 trempées depuis une température supérieure à 1500°C, solutions solides ZrO_2-Dy_2O_3) (*fig.* 1, courbes *a* et *b*). — La microdureté décroît à mesure que la teneur en

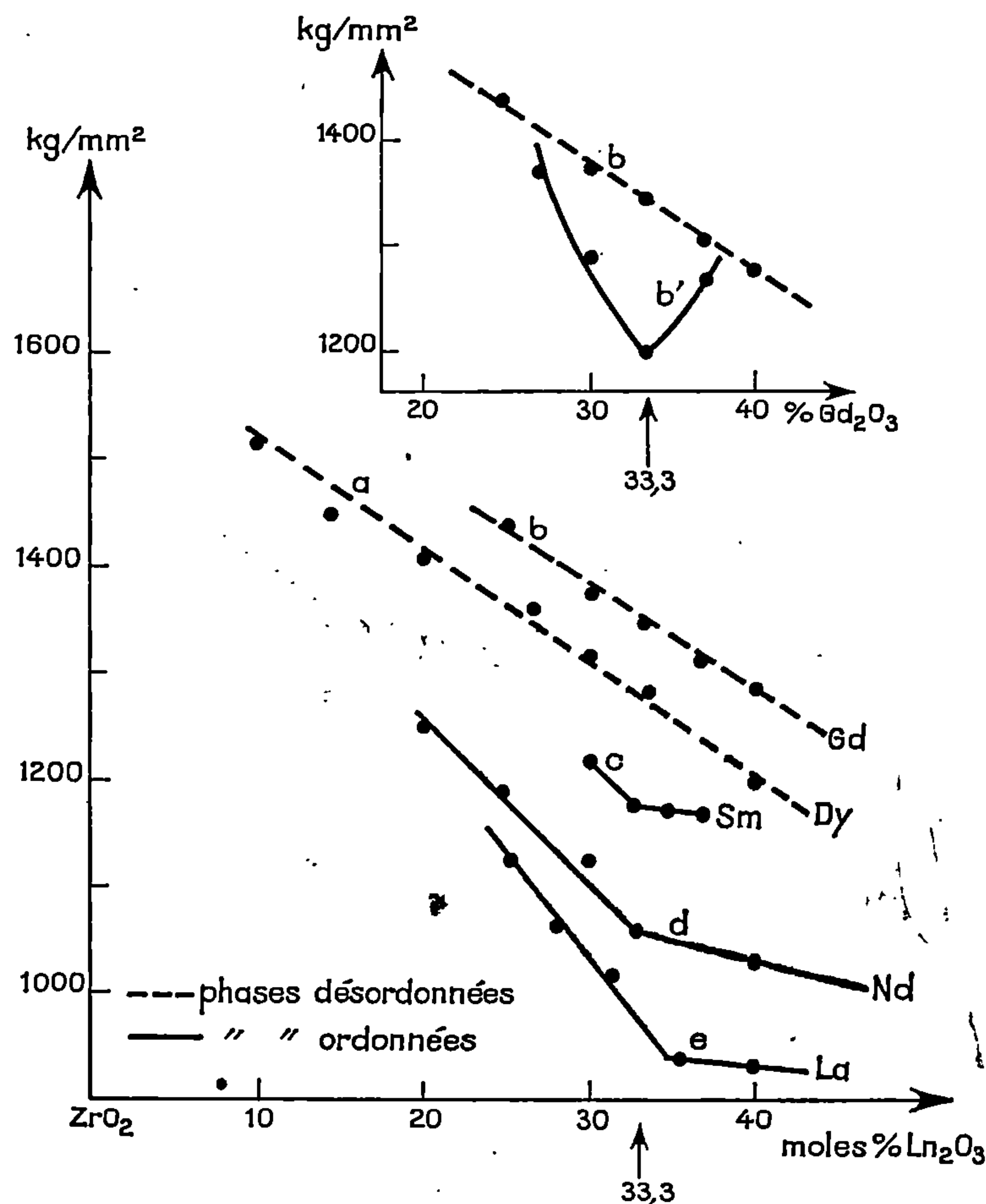


Fig. 1. — Variation, en fonction de la teneur en oxyde de terre rare, de la microdureté des solutions solides ZrO_2-Ln_2O_3.

élément lanthanide augmente. On notera que les valeurs de la microdureté des solutions solides sont très supérieures à celles des constituants purs.

	ZrO_2.	Solution solide à 33 moles % Ln_2O_3.	Ln_2O_3.
Dureté (kg/mm²).........	830	1350	Gd_2O_3 → 450
		1280	Dy_2O_3 → 600

2° *Variation de la microdureté de la phase ordonnée pyrochlore en fonction de la composition.* — Les expériences ont été effectuées sur les phases $Ln_{2+y}Zr_{2-y}O_{7-y/2}\square_{1+y/2}$ (Ln = La, Nd, Sm, Gd, dans ce dernier cas recuit à 1400°C) (*fig.* 1, courbes *b'*, *c*, *d*, *e*).

Dans tous les cas, la courbe de variation de la microdureté présente une anomalie pour la composition stœchiométrique. Du côté riche en ZrO_2 ($y < 0$) la microdureté augmente rapidement dès que l'on s'éloigne de la stœchiométrie. Du côté riche en Ln_2O_3 ($y > 0$), la variation de la microdureté dépend de la nature de l'élément Ln :

— augmentation pour Ln = Gd (*fig.* 1, courbe b');

— constance pour Ln = Sm (*fig.* 1, courbe c);

— légère diminution pour Ln = Nd, La (*fig.* 1, courbes d et e).

On peut admettre que la variation de la microdureté résulte de l'intervention de deux phénomènes : variation des distances interioniques (diminution de la microdureté plus marquée quand $r_{Ln^{3+}}$ est plus grand) et désordre de la structure dû à la non stœchiométrie. Du côté riche en ZrO_2 les deux phénomènes interviennent dans le même sens. Du côté riche en Ln_2O_3, ils interviennent en sens contraire : le facteur dimensionnel l'emporte pour les gros ions (La, Nd) avec diminution de la microdureté, pour les ions plus petits (Gd) c'est le facteur désordre qui l'emporte.

3° *Influence de la nature de l'élément lanthanide.* — Pour une composition déterminée de la phase pyrochlore, la microdureté décroît à mesure que le rayon ionique de l'élément lanthanide augmente.

4° *Influence de l'ordre sur la microdureté de la solution solide* ZrO_2-Gd_2O_3 (*fig.* 1, courbes b et b'). — On note que la microdureté de la phase pyrochlore est notablement plus faible que celle de la phase désordonnée de type fluorine. L'écart est maximal à la composition stœchiométrique. Aux limites du domaine d'homogénéité de la phase pyrochlore, les valeurs deviennent comparables.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) D. Michel, M. Perez y Jorba et R. Collongues, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1602.

(2) M. Perez y Jorba, R. Collongues et J. Lefèvre, *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 1237; M. Perez y Jorba, *Thèse*, Paris, 1962.

(Laboratoire de Chimie appliquée de l'État solide, Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau composé du système thallium-oxygène.* Note (*) de MM. **Michel Tournoux, René Marchand** et **Mahmoud Bouchama**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde Tl_4O_3 a été préparé par voie sèche à partir de carbonate de thallium Tl_2CO_3 et d'oxyde thallique Tl_2O_3. L'étude sur monocristal de Tl_4O_3 montre qu'il cristallise dans le système monoclinique, ses paramètres sont : $a = 10,88$ Å, $b = 3,45$ Å, $c = 7,61$ Å, $\beta = 109°35'$. La maille élémentaire contient deux motifs Tl_4O_3. Le groupe d'espace est l'un des trois groupes suivants : C_2^1(P 2), C_s^1(P *m*), C_{2h}^1(P 2/*m*).

Le thallium peut se rencontrer aux degrés d'oxydation I et III. L'oxyde Tl_2O a été bien identifié chimiquement mais sa structure n'a pas été déterminée. L'oxyde de thallium trivalent Tl_2O_3 a une structure du type bixbyite.

Kapitanczyk indique avoir préparé par voie humide les thallates de thallium $Tl_3^ITl^{III}O_3$, $Tl^ITl^{III}O_2$, $Tl_6^ITl_4^{III}O_9$, $Tl_4^ITl_6^{III}O_{11}$, $Tl_4^ITl_2^{III}O_5$, $Tl_2^ITl_4^{III}O_7$. Il ne fournit aucune donnée cristallographique sur ces composés [1].

Nous avons entrepris l'étude par voie sèche du système thallium-oxygène en chauffant à 450°C pendant 18 h, sous atmosphère inerte des mélanges de carbonate de thallium et d'oxyde thallique Tl_2O_3.

L'analyse chimique des produits obtenus permet de déterminer leurs teneurs en thallium I et en thallium III, et de montrer qu'ils ne contiennent que du thallium et de l'oxygène. Nous nous limiterons à indiquer ici les résultats obtenus pour des rapports Tl^I/Tl^{III} inférieurs ou égaux à 3.

L'étude cristallographique de ces produits révèle la présence à côté de l'oxyde thallique Tl_2O_3 d'une phase nouvelle. Le spectre Debye-Scherrer de produits correspondant à un rapport Tl^I/Tl^{III} voisin de 3 présente uniquement le diagramme caractéristique de cette phase. La formulation de ce nouveau composé a pu être déterminée par l'analyse de cristaux. Les résultats obtenus sur trois échantillons différents sont donnés dans le tableau I ci-dessous :

TABLEAU I.

	Échantillons			%
	1.	2.	3.	théoriques.
% Tl^I	70,80	70,92	70,62	70,84
% Tl^{III}	23,60	23,64	23,69	23,61
Rapport	3,00	3,00	2,98	3,00

L'écart entre les pourcentages observés et les pourcentages théoriques est dans la limite de précision des déterminations expérimentales.

L'oxyde Tl_4O_3 se présente sous l'aspect de cristaux noirs, très facilement déformables.

L'étude sur monocristal montre que la symétrie est monoclinique, les paramètres sont :

$$a = 10,88 \pm 0,01\ \text{Å},$$
$$b = 3,45 \pm 0,01\ \text{Å},$$
$$c = 7,61 \pm 0,01\ \text{Å},$$
$$\beta = 109°35' \pm 15'.$$

La densité mesurée $d = 10,5$ correspond à deux motifs Tl_4O_3 par maille élémentaire ($d_{\text{théorique}} = 10,68$). L'examen des diagrammes de Weissemberg effectués selon les plans $h0l$, $h1l$ et $h2l$ ne révèle aucune condition d'existence particulière, ce qui est compatible avec l'un des trois groupes d'espace : C_2^1(P 2), C_s^1(P m), C_{2h}^1(P 2/m). Le spectre de poudre a été indexé (tableau II). La détermination de la structure de Tl_4O_3 est actuellement en cours ainsi que l'étude d'oxydes de thallium moins riches en oxygène.

TABLEAU II. — Tl_4O_3.

$h\ k\ l$.	d_{calc} (Å).	d_{mes} (Å).	$\frac{I}{I_0}$.
0 0 2	3,58	3,58	3
1 0 2	3,07	3,07	34
$\bar{3}$ 0 2	3,03	3,02	33
2 1 0	2,862	2,864	42
1 1 1	2,862	–	–
4 0 0	2,563	2,558	100
5 0 0	2,051	2,050	6
$\bar{2}$ 0 4	1,898	1,893	19
3 1 2	1,819	1,815	31
$\bar{5}$ 1 2	1,800	1,796	31
0 2 0	1,725	1,725	12
1 0 4	1,673	1,678	3
$\bar{6}$ 0 3	1,682	–	–
5 1 1	1,607	1,605	4
4 1 2	1,607	–	–
$\bar{6}$ 1 2	1,591	1,588	18
$\bar{1}$ 2 2	1,571	1,575	17
$\bar{4}$ 1 4	1,578	–	–
5 0 2	1,568	1,569	8
$\bar{7}$ 0 2	1,550	1,550	10
6 0 1	1,550	–	–
2 0 4	1,539	1,539	11
$\bar{7}$ 0 1	1,540	–	–
6 1 0	1,531	1,531	34
$\bar{6}$ 0 4	1,516	1,514	43
4 2 0	1,431	1,431	16
2 2 2	1,431	–	–
3 0 4	1,405	1,406	3
$\bar{6}$ 0 5	1,340	1,340	3
$\bar{8}$ 0 1	1,342	–	–
8 0 0	1,282	1,282	22
$\bar{1}$ 0 6	1,235	1,235	8
$\bar{5}$ 0 6	1,226	1,226	6
8 1 0	1,202	1,203	15
4 1 4	1,201	–	–
0 0 6	1,195	1,195	7
$\bar{8}$ 1 4	1,185	1,185	15
$\bar{1}$ 1 6	1,163	1,163	9
5 2 2	1,160	–	–
$\bar{7}$ 2 2	1,152	1,152	33
6 2 1	1,152	–	–
$\bar{2}$ 2 5	1,140	1,141	29
$\bar{6}$ 2 4	1,140	–	–

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) K. KAPITANCZYK et V. GLABISZOWNA, *Roczniki Chemii*, 25, 1951, p. 417.

(*Laboratoire de Chimie minérale B,*
Faculté des Sciences,
38, *boulevard Michelet,*
44-*Nantes, Loire-Atlantique.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les composés du type* $La_6MnSi_2S_{14}$. Note (*) de Mlle **Annick Michelet** et M. **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Mise en évidence de composés de formule générale $L_6(B\square)\,C_2S_{14}$ où L désigne un élément trivalent des lanthanides et l'yttrium, B un élément divalent tel que Mg, Zn, Cr, Mn, Fe, C du silicium ou du germanium et □ une lacune. Tous ces composés sont hexagonaux, isotypes de $La_6MnSi_2S_{14}$. Ils possèdent également la même structure que les composés $L_6Al_{10/3}S_{14}$ et $L_6Si_{2,5}S_{14}$ précédemment décrits. Tableau des paramètres des 20 dérivés du lanthane et de l'yttrium, et des deux séries de composés obtenus avec le manganèse.

Nous avons montré, dans une Note précédente [1], l'existence de composés de formule générale $L_6Ge_3S_{14}$, de même type structural que $L_6Al_{10/3}S_{14}$ [2], L désignant un élément des terres rares. Les formules de ces composés dérivent de la formule saturée $A_6B_2C_2X_{14}$, réalisée dans les séries $L_6Cu_2Si_2S_{14}$ et analogues [3] ou $L_6Fe_2Al_2S_{14}$ et analogues [4]. Elles s'expliquent structuralement par apparition de lacunes sur le site octaédrique B. C'est ainsi que dans le cas de $L_6Ge_3S_{14}$, nous avions supposé que deux atomes de germanium tétravalent occupent les deux sites tétraédriques C de chaque maille, tandis qu'un atome de germanium, nécessairement divalent pour des raisons d'équilibre des charges, occupe au hasard l'un des deux sites octaédriques B de la maille : $L_6(Ge^{II}\square)\,Ge_2^{IV}S_{14}$. Dans cette hypothèse, il paraissait possible de remplacer l'atome de germanium divalent par un autre atome divalent, en particulier par un élément de transition. De plus, les deux atomes de germanium IV semblaient pouvoir être remplacés par deux atomes de silicium. Dans cette voie, nous avons préparé 115 composés de même formule générale, qui font l'objet de cette Note, et dans lesquels le métal M est le magnésium, le zinc ou un élément de transition. Les dérivés correspondants du cadmium, $L_6CdSi_2S_{14}$ et $L_6CdGe_2S_{14}$ (avec L = La à Gd) ont été décrits récemment par Perez [5].

Simultanément, l'étude de la structure cristalline de l'un de ces composés — $La_6MnSi_2S_{14}$ — a été entreprise par Laruelle et Collin et sera publiée prochainement. Ce dernier composé constitue ainsi le type structural de cette nouvelle famille.

Tous ces composés sont obtenus en ampoule de silice scellée, vers 1000°C, par union des sulfures MS et L_2S_3 avec le silicium ou le germanium et la quantité voulue de soufre. Ils se présentent sous l'aspect de masses polycristallines. Des chauffages suffisamment prolongés permettent l'obtention de petits monocristaux.

Avec les éléments de transition, Cr, Mn, Fe, des composés définis ont été obtenus du lanthane au thulium inclus. Avec le zinc, les composés n'existent que jusqu'à l'erbium inclus; cependant il a été possible d'observer la

formation de la phase hexagonale $Tm_6ZnSi_2S_{14}$, sans que nous ayons pu l'obtenir pure. Avec le magnésium, les deux séries $L_6MgSi_2S_{14}$ et $L_6MgGe_2S_{14}$ ne vont pas au-delà de l'holmium.

Avec les derniers éléments des terres rares — qui ne donnent pas naissance à des composés hexagonaux de ce type —, on observe la formation de phases nouvelles que nous n'avons pas cherché à identifier.

Les paramètres cristallins ont été déterminés, à partir des diagrammes Debye et Scherrer effectués avec le rayonnement du chrome, pour tous les dérivés du lanthane et pour tous ceux de l'yttrium, afin de suivre les variations des paramètres en fonction de l'élément divalent, et pour tous les dérivés du manganèse, afin de suivre l'influence de la terre rare et celle de l'élément tétravalent (tableaux I et II).

TABLEAU I.

Paramètres des dérivés de type $L_6(B\square)C_2S_{14}$.

	Composés $La_6BSi_2S_{14}$.			Composés $Y_6BSi_2S_{14}$.		
B.	$a \pm 0,02$ Å.	$c \pm 0,02$ Å.	$\frac{c}{a}$.	$a \pm 0,02$ Å.	$c \pm 0,02$ Å.	$\frac{c}{a}$.
Mg...	10,35	5,71	0,552	9,86	5,62	0,570
Zn....	10,34	5,75	0,556	9,80	5,65	0,576
Cr....	10,34	5,76	0,557	9,74	5,68	0,583
Mn...	10,35	5,73	0,554	9,85	5,63	0,572
Fe....	10,32	5,76	0,558	9,80	5,65	0,577

	Composés $La_6BGe_2S_{14}$.			Composés $Y_6BGe_2S_{14}$.		
B.	$a \pm 0,02$ Å.	$c \pm 0,02$ Å.	$\frac{c}{a}$.	$a \pm 0,02$ Å.	$c \pm 0,02$ Å.	$\frac{c}{a}$.
Mg...	10,35	5,81	0,561	9,82	5,77	0,587
Zn....	10,34	5,83	0,564	9,77	5,80	0,594
Cr....	10,34	5,84	0,565	9,68	5,86	0,605
Mn...	10,35	5,78	0,558	9,81	5,75	0,586
Fe....	10,31	5,85	0,567	9,76	5,79	0,593

TABLEAU II.

Paramètres des dérivés du manganèse.

	Composés $L_6MnSi_2S_{14}$.			Composés $L_6MnGe_2S_{14}$.		
L.	$a \pm 0,02$ Å.	$c \pm 0,02$ Å.	$\frac{c}{a}$.	$a \pm 0,02$ Å.	$c \pm 0,02$ Å.	$\frac{c}{a}$.
La....	10,35	5,73	0,554	10,35	5,78	0,558
Ce....	10,25	5,72	0,558	10,26	5,76	0,562
Pr....	10,18	5,69	0,559	10,19	5,76	0,566
Nd...	10,12	5,69	0,562	10,13	5,76	0,568
Sm...	10,03	5,66	0,564	10,03	5,75	0,573
Gd...	9,95	5,64	0,567	9,94	5,73	0,576
Dy...	9,84	5,63	0,572	9,82	5,75	0,586
Er....	9,74	5,64	0,578	9,68	5,80	0,600
Tm...	9,71	5,65	0,582	9,65	5,84	0,605
Y....	9,85	5,63	0,572	9,81	5,75	0,586

Comme on l'avait déjà observé dans les séries types $L_6Si_{2,5}S_{14}$, $L_6Al_{10/3}S_{14}$ ou $L_6Cu_2Si_2S_{14}$, la dimension des atomes de terre rare se répercute principalement sur le paramètre *a*, tandis que le paramètre *c* ne présente qu'une variation insignifiante. Inversement, l'élément tétravalent agit principalement sur le paramètre *c*. L'influence des éléments en position octaédrique est ici mise en évidence pour la première fois : une augmentation de leur rayon, toutes choses égales par ailleurs, entraîne une petite dilatation du paramètre *a*, et une très faible contraction du paramètre *c*. La faible importance de ces variations est certainement à relier à la faible proportion relative de ces éléments dans le réseau. De plus, les évolutions très anisotropes des paramètres sont en relation avec les caractères structuraux.

Cette description ne prétend pas recouvrir la totalité des combinaisons de ce type. Elles existent également avec d'autres éléments de transition divalents tels que V″ ou Co″.

Comparées aux séries précédemment décrites, lacunaires comme $L_6Al_{10/3}S_{14}$ ou $L_6Si_{2,5}S_{14}$ ou saturées comme $L_6Cu_2Si_2S_{14}$, les séries que nous présentons dans cette Note possèdent le plus grand nombre de termes dans la famille des terres rares. La possibilité pour ces nouvelles séries d'accepter la plupart des éléments des terres rares paraît liée aux conditions d'occupation du site octaédrique B. D'une part, seuls les atomes hexacoordinés dans leurs sulfures (Mg, Mn, Fe, Cr) se placent normalement au centre de ces sites, tandis que Al, Si ou Cu s'y trouvent en position très fortement excentrées [(2), (4)], créant ainsi des contraintes locales. D'autre part, l'occupation intégrale des sites octaédriques est difficile, en raison de leur faible volume, et les séries lacunaires sont, de ce fait, plus facilement réalisables : elles acceptent en particulier les contractions de paramètres imposées par les terres rares de la fin de la famille.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) A. Michelet et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 326.

(2) D. de Saint-Giniez, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1029.

(3) M. Guittard, M. Julien-Pouzol, P. Laruelle et J. Flahaut, *Comptes rendus* 267, série C, 1968, p. 767.

(4) G. Collin (à paraître).

(5) G. Perez, *Thèse de Doctorat ès sciences physiques*, Faculté des Sciences, Bordeaux, 1968.

(*Laboratoire de Chimie minérale,
Équipe associée au C. N. R. S.,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, 75-Paris, 6e.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude cristallographique des sulfates doubles de formule* $Na_2M^{II}(SO_4)_2.4\,H_2O$ *avec* $M^{II} = Mg$ *ou* V. Note (*) de MM. **Serge Peytavin** et **Louis Cot**, présentée par M. Georges Champetier.

Les valeurs précises des paramètres de maille de $Na_2Mg(SO_4)_2.4H_2O$ et $Na_2V(SO_4)_2.4H_2O$ sont données et l'indexation des diffractogrammes réalisée. Les résultats obtenus ici confirment l'isotypie étroite existant entre l'ensemble des composés de formule générale $Na_2M^{II}(SO_4)_2.4H_2O$.

Dans une Note précédente ([1]), nous avions précisé les constantes de maille des sulfates doubles de formule $Na_2M^{II}(SO_4)_2.4H_2O$ pour lesquels $M^{II} = $ Fe, Co, Ni ou Zn.

L'objet de la présente Note est la détermination puis l'affinement des paramètres des sels doubles de la même série quand M^{II} représente Mg ou V.

Pour la préparation de $Na_2Mg(SO_4)_2.4H_2O$, nous avons utilisé la méthode thermostatique à 25°C à partir du mélange équimoléculaire des sulfates simples correspondants. Le tétrahydrate $Na_2V(SO_4)_2.4H_2O$ est obtenu en solution par réduction électrolytique ou par action du zinc amalgamé sur le mélange de sulfate de vanadyle $VOSO_4.5H_2O$ et de sulfate de sodium $Na_2SO_4.10H_2O$ en milieu sulfurique. La cristallisation de $Na_2V(SO_4)_2.4H_2O$ est conduite en atmosphère d'argon en ajoutant à la solution de l'alcool absolu distillé sous CO_2. Le précipité séparé de la solution-mère est lavé par passage de six solutions contenant des proportions connues et variables d'un mélange alcool-éther, la première étant à 100 % d'alcool, la sixième à 100 % d'éther. Le produit sec est alors conservé sous atmosphère d'argon ([2]).

La considération des diagrammes Debye-Scherrer de l'ensemble des sels doubles tétrahydratés montre que ces composés forment une série de sels isotypes. La connaissance précise des données cristallographiques des composés pour lesquels $M^{II} = $ Fe, Co, Ni ou Zn ([1]) et l'utilisation d'un programme d'affinement ([3]), nous ont permis de déterminer les mailles cristallines des sels doubles $Na_2Mg(SO_4)_2.4H_2O$ et $Na_2V(SO_4)_2.4H_2O$. Les résultats obtenus rassemblés dans le tableau I confirment la très grande analogie cristallographique de cette série de sels.

TABLEAU I.

Constantes de maille des sulfates doubles $Na_2M^{II}(SO_4)_2.4H_2O$.

	a (± 0,002 Å).	*b* (± 0,003).	*c* (± 0,004).	β (± 0,005).
Mg..............	5,534	8,237	11,120	100,85
V...............	5,547	8,291	11,181	100,30
Fe..............	5,557	8,256	11,156	100,20
Co..............	5,534	8,246	11,083	100,35
Ni..............	5,533	8,191	11,044	100,48
Zn..............	5,538	8,249	11,078	100,17

TABLEAU II.

Diffractogramme de $Na_2Mg(SO_4)_2.4H_2O$.

h k l.	d_c.	d_o.	I_o.
1 1 0.....	4,536	4,543	95
$\bar{1}$ 1 1.....	4,444	4,444	5
$\bar{1}$ 0 2.....	4,275	4,270	30
0 2 0.....	4,118	4,119	10
1 1 1.....	3,974	3,972	10
0 2 1.....	3,853	3,850	5
$\bar{1}$ 1 2.....	3,795	3,793	25
1 2 0.....	3 282	3,280	90
1 1 2.....	3,247	3,246	100
$\bar{1}$ 2 1.....	3,247		
$\bar{1}$ 1 3.....	3,086	3,084	5
1 2 1.....	3,049	3,049	5
$\bar{1}$ 2 2.....	2,966	2,966	40
0 0 4.....	2,730	2,729	30
0 2 3.....	2,727	2,723	15
2 0 0.....	2,717	2,715	15
1 2 2.....	2,682	2,681	10
0 3 1.....	2,662	2,662	5
$\bar{1}$ 0 4.....	2,648	2,647	30
$\bar{2}$ 0 2.....	2,639	2,639	ep
$\bar{2}$ 1 1.....	2,618	2,618	5
2 1 0.....	2,580	2,581	25
$\bar{2}$ 1 2.....	2,513	2,512	5
0 3 2.....	2,453	2,453	5
1 3 0.....	2,450		
2 1 1.....	2,416	2,416	5
$\bar{1}$ 3 2.....	2,310	2,310	10
$\bar{2}$ 2 1.....	2,293	2,293	15
0 2 4.....	2,275	2,275	10
1 0 4.....	2,274		
2 0 2.....	2,268	2,268	15
2 2 0.....	2,268		
$\bar{1}$ 2 4.....	2,227	2,227	5
0 3 3.....	2,192	2,193	8
1 1 4.....	2,192		
1 3 2.....	2,168	2,168	10
2 2 1.....	2,154	2,156	8
$\bar{2}$ 0 4.....	2,137	2,138	8
0 1 5.....	2,111	2,111	8
0 4 0.....	2,059	2,059	5
0 4 1.....	2,023	2,023	15
2 2 2.....	1,987	1,987	5
1 3 3.....	1,957	1,957	10
2 1 3.....	1,947	1,947	5
$\bar{2}$ 3 1.....	1,947		
2 3 0.....	1,931	1,932	15
$\bar{1}$ 2 5.....	1,922	1,921	10
2 3 1.....	1,8598	1,8592	10
1 1 5.....	1,8573	1,8573	10
$\bar{3}$ 0 2.....	1,8254	1,8259	5
$\bar{3}$ 1 2.....	1,7821	1,7823	10
$\bar{3}$ 1 3.....	1,7207	1,7214	5
$\bar{1}$ 3 5.....	1,7041	1,7045	15
$\bar{1}$ 2 6.....	1,6747	1,6751	8
$\bar{2}$ 0 6.....	1,6642	1,6642	10
3 2 0.....	1,6584	1,6584	5
3 1 2.....	1,5993	1,5998	8
3 2 1.....	1,5992		
1 3 5.....	1,5660	1,5660	5
1 5 1.....	1,5485	1,5489	10
$\bar{3}$ 2 4.....	1,5401	1,5405	5
$\bar{3}$ 3 1.....	1,5310	1,5307	5
1 2 6.....	1,5203	1,5210	5
$\bar{3}$ 3 2.....	1,5201		
3 2 2.....	1,5159	1,5162	10
0 4 5.....	1,4984	1,4984	8
2 3 4.....	1,4859	1,4856	5

Les extinctions systématiques relevées sur les diffractogrammes correspondent à celles du système monoclinique groupe spatial $P 2_1/c$. Pour chacun de ces sels, la comparaison des valeurs expérimentales et calculées de la masse volumique conduit à admettre deux motifs par maille.

Dans les tableaux II et III sont rassemblées les données caractéristiques des diffractogrammes enregistrés sur poudre : indices *h*, *k*, *l*, équidistances des plans réflecteurs calculées d_c et observées d_o, intensités relatives observées I_o des raies de diffraction.

TABLEAU III.

Diffractogramme de $Na_2V(SO_4)_2.4H_2O$.

h k l.	d_c.	d_o.	I_o.
0 1 1	6,621	6,631	5
0 0 2	5,500	5,500	5
0 1 2	4,583	4,583	60
$\bar{1}$ 1 1	4,452	4,453	10
$\bar{1}$ 0 2	4,275	4,277	40
1 1 1	4,004	4,008	20
$\bar{1}$ 1 2	3,799	3,799	25
0 1 3	3,353	3,355	25
1 2 0	3,301	3,301	100
1 1 2	3,277	3,279	55
$\bar{1}$ 2 1	3,260	3,261	40
$\bar{1}$ 1 3	3,091	3,094	5
$\bar{1}$ 2 2	2,976	2,976	15
0 0 4	2,750	2,750	15
1 2 2	2,704	2,704	15
0 3 1	2,680	2,680	5
$\bar{1}$ 0 4	2,654	2,655	30
$\bar{1}$ 2 3	2,597	2,596	15
2 1 0	2,591	2,593	15
2 1 1	2,432	2,433	5
$\bar{1}$ 3 2	2,320	2,321	10
$\bar{2}$ 2 1	2,301	2,302	10
1 0 4	2,296	2,295	10
0 2 4	2,291	2,292	10
2 0 2	2,286	2,288	10
1 3 2	2,184	2,184	5
2 2 1	2,168	2,168	5
$\bar{2}$ 0 4	2,137	2,136	5
$\bar{1}$ 3 3	2,127	2,128	10
0 1 5	2,126		
$\bar{1}$ 1 5	2,108	2,107	5
0 4 1	2,0369	2,0374	10
2 2 2	2,0024	2,0022	5
1 3 3	1,9735	1,9731	5
2 3 0	1,9417	1,9414	5
$\bar{1}$ 2 5	1,9296	1,9293	5
$\bar{1}$ 4 1	1,9293		
$\bar{2}$ 2 4	1,8999	1,9000	5
2 3 1	1,8718	1,8728	5
$\bar{1}$ 2 6	1 6819	1,6822	5
$\bar{3}$ 2 3	1,6199	1,6202	5
0 3 6	1,5277	1,5277	5
3 2 2	1,5264	1,5264	5

Les sels doubles tétrahydratés contenant Mg^{2+} ou V^{2+} sont donc isotypes de ceux déjà présentés [1]. Une étude de leur comportement thermique est en cours ainsi que la détermination structurale détaillée de l'ensemble de ces composés.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) L. COT et S. PEYTAVIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 64.
(2) S. PEYTAVIN, *Thèse de spécialité*, Montpellier, juillet 1969.
(3) A. NORBERT et M. MAURIN, *Rev. Chim. min.*, 6, 1969, p. 687.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action ménagée de certains réducteurs sur* V_2O_5; *mise en évidence de l'oxyde* V_4O_9. Note (*) de MM. **François Théobald**, **Robert Cabala** et **Jean Bernard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'action de très nombreux réducteurs sur V_2O_5 conduit, dans une première étape, à la formation d'une phase E de formule V_4O_9. Par action de l'eau sous pression V_4O_9 se dismute en $V_{12}O_{26}$ (phase C) et V_3O_7, H_2O.

Réduction par SO_2. — Sous une pression de 1 bar, la réduction de V_2O_5 par SO_2 conduit, dans un premier stade, aux produits suivants : vers 500°C, on observe la formation d'une phase de composition $V_{12}O_{26}$; ce résultat confirme les travaux d'Aebi (1) mais le spectre de diffraction X est du type D (2). Entre 470 et 450° il se forme un mélange de deux phases D et G et, à des températures inférieures à 450°, de trois phases D, E et G. G peut être séparé des autres composés par dissolution de D et E dans H_2SO_4, 2N. G est une poudre gris bleuâtre correspondant à la composition VO_2, SO_3. Son spectre de rayons X permet de l'identifier à $VOSO_4$-β [(3), (4)].

La réduction semble facilitée si l'on fait au préalable barboter SO_2 dans l'eau, mais les résultats ne sont guère modifiés. Par contre, si l'on utilise un courant de gaz inerte chargé du réducteur par barbotage dans une solution de SO_2, abaissant ainsi la pression partielle de celui-ci, il devient possible d'isoler E cristallographiquement pur (*voir* le spectre du tableau) entre 375 et 400°C. En prolongeant l'action de SO_2 dans ces conditions, il se forme une variété de VO_2 déjà décrite sous le nom de phase B (2). A 425°, il se forme E, puis $VOSO_4$, et la réduction est considérablement ralentie. Les premières analyses effectuées sur E suggèrent qu'il s'agit d'un oxyde de composition voisine de V_4O_9.

Réduction par NH_3. — Nous avons ici encore utilisé NH_3 dilué dans un gaz inerte. Un courant d'azote barbote dans une solution d'ammoniaque à 5 % NH_3 puis passe sur V_2O_5 chauffé à 325-350° pendant 3 h; ensuite on fait passer N_2 seul pendant 1 h. Après refroidissement, le solide est sorti du tube, examiné aux rayons X et dosé. Si le produit apparaît hétérogène et insuffisamment réduit, il est broyé puis soumis à nouveau au même traitement. On obtient ainsi E cristallographiquement pur. En poursuivant la série de broyages et de réductions on obtient B. Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Tarâma et coll. (5) relatifs à la réduction des catalyseurs V_2O_5-MoO_3 par NH_3. Ces auteurs prétendent observer successivement la formation de V_2O_4 puis de $V_{12}O_{26}$ mais les spectres qu'ils présentent nous montrent qu'il s'agit de V_4O_9 (spectre E confondu avec V_2O_4), puis de VO_2 (spectre B confondu avec $V_{12}O_{26}$). Il n'est pas douteux, par contre, que V_2O_4 puisse se former à 400°. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu lors de la calcination de

Distances interréticulaires de V_4O_9.
CuK_α; I estimée sur 10; d_c : d calculée; d_o : d observée.

h k l.	d_c(Å).	d_o(Å).	I.	*h k l.*	d_c(Å).	d_o(Å).	I.
1 0 0......	8,235	8,2	1	0 2 4 (*)...	2,187	2,19	1
0 1 1......	6,437	6,43	1	0 3 3 (*)...	2,145	2,14	0,5
1 0 2......	4,373	4,4	(**)	1 2 4......	2,114	2,12	0,5
0 2 0 (*)...	4,117	4,12	10	3 1 3......	2,076	2,08	0,5
1 2 0......	3,684	3,68	1	0 4 0 (*)...	2,059	2,07	0,5
0 2 2 (*)...	3,218	3,22	6	1 4 0......	1,997	2,00	?
0 1 3 (*)...	3,175	3,18	4	0 1 5 (*)...	2,002		
0 3 1 (*)...	2,653	2,64	1	0 0 6 (*)...	1,720	1,725	1
0 0 4 (*)...	2,580	2,58	0,5	0 3 5 (*)...	1,650	1,645	2
2 2 2......	2,536	2,53	1	5 0 0......	1,647		
2 1 3......	2,514	2,515	1	0 5 1 (*)...	1,626	1,63	0,5
1 0 4......	2,463	2,47	0,5	4 3 1......	1,626		
3 0 2......	2,423	2,43	0,5				

(*) 0*kl* observés directement en diffraction électronique.
(**) Raie douteuse (raie de V_2O_5).

l'*hexavanadate d'ammonium* de Kelmers : à 375° dans un tube contenant N_2 et de la vapeur d'eau, il se forme $B + E + V_2O_5$.

RÉDUCTION PAR H_2. — Sous une pression de 1 bar et vers 320° se forment successivement E puis B. Toutefois il est impossible d'isoler E qui reste toujours en faible proportion (< 35 %) mélangé, soit à V_2O_5, soit à B. Ces résultats sont à rapprocher de ceux obtenus par Sata et coll. ([6]) et de ceux que nous avons déjà présentés ([7]). Là encore en réduisant la pression partielle d'hydrogène, par exemple en utilisant un courant d'azote ayant barboté dans le compartiment cathodique d'un voltamètre à H_2SO_4, on peut obtenir E pur.

RÉDUCTION PAR DES COMPOSÉS ORGANIQUES ENTRE 250 ET 350°. — Si les propriétés catalytiques de V_2O_5 ont fait l'objet de nombreuses recherches, peu d'auteurs se sont intéressés aux phases solides résultantes [([8]), ([9])]. Tarama et coll. affirment que C_6H_6 conduit à V_2O_4 entre 250 et 400° et qu'avec C_6H_{12} en autoclave à des températures croissantes il apparaît V_2O_4, puis V_6O_{13}, puis de nouveau V_2O_4 ([5]).

Nous avons employé la méthode suivante : un courant d'azote (d'hélium ou d'argon) barbotant dans un corps organique liquide à 20° est envoyé dans un tube contenant V_2O_5 et chauffé à 280° environ pendant 30 mn à 4 h. Nous nous sommes limités ici à des composés de C, H, O et N (éther, méthanol, acide formique, aniline, éthylènediamine, hydrazine, tétrahydrofuranne, méthylisobutylcétone, cyclohexane, alcool isoamylique, xylène, benzène) classés ici sensiblement dans l'ordre de rapidité décroissante de la réduction. Avec les derniers cités, il est nécessaire d'élever la température à 320° et de broyer le produit à plusieurs reprises pour obtenir des résultats appréciables en un délai raisonnable. Avant de refroidir, on fait passer un courant d'azote pur pendant 1 h.

D'une façon absolument générale, V_2O_5 est d'abord réduit en une phase noire dont le spectre de rayons X est celui de E. L'obtention de E est *très facile* par cette méthode. Lorsque l'essai se prolonge on observe des spectres de diffraction très flous, dus à la formation de B, mais avec des orientations préférentielles très marquées, surtout si la réduction est rapide. L'interprétation de Tarama est à rectifier, l'erreur faite étant la même que dans le cas de la réduction par NH_3.

AUTRES MÉTHODES D'OBTENTION. — E a été préparé pur par réduction de V_2O_5 par S (à 250°) et observé lors de l'action du graphite (à 380°) et de H_2S dilué (à 280°).

Dans de très nombreux cas, E apparaît donc comme la première étape de la réduction de V_2O_5, étape qui peut passer inaperçue si le réducteur n'est pas utilisé dans des conditions adéquates.

INDIVIDUALITÉ DE E. — Les essais décrits ici ont été réalisés sur des échantillons des diverses origines et ont conduit à des résultats identiques, sauf dans certains cas précisés par la suite. *Le degré d'oxydation* z du vanadium présente des valeurs très voisines de 4,50. Ni l'analyse chimique, ni les spectres infrarouges des échantillons séchés à l'aide de P_4O_{10} ne permettent de déceler d'eau. E semble donc bien être un oxyde de formule V_4O_9.

Le traitement en thermobalance sous vide des échantillons préparés en utilisant NH_3 ou H_2 comme réducteurs ne conduit à aucune réduction; la variation de poids est très faible (< 0,5 %) et correspond au dégazage des échantillons. Toutefois les échantillons préparés par réduction par des substances organiques conduisent à une diminution de z et à une perte de poids plus importante; la cause est certainement à chercher dans la présence de molécules organiques adsorbées sur le produit et jouant le rôle de réducteur au cours du chauffage.

A 445-455°, E se dismute en V_3O_7 ([10]) et $V_{12}O_{26}$ (phase D), puis V_3O_7 se dismute en $V_2O_5 + V_{12}O_{26}$ entre 620 et 635°.

Le traitement hydrothermal en tube scellé de silice conduit au-dessus de 300° à $V_{12}O_{26}$ (phase C) ([2]) + V_3O_7, H_2O. Cette dernière phase, dont nous avons signalé l'existence et donné le spectre de rayons X [phase verte F ([7])], peut être facilement obtenue en grande quantité en réduisant V_2O_5 par une solution de SO_2 sous pression à 300°. Par chauffage sous vide, F donne V_3O_7 à partir de 310° (rapidement à partir de 345°). Nous présenterons F plus en détail dans une autre publication.

La diffraction électronique montre des diffractogrammes tous identiques dans lesquels les taches sont disposées selon des losanges. En supposant que les taches observées sont du type $0kl$, un certain nombre de raies de *diffraction* X peuvent se voir attribuer des indices $0kl$. Les raies restantes sont des raies telles que $h \neq 0$. En choisissant une maille quadratique $a = 8{,}235$ Å, $c = 10{,}32$ Å, il a été possible d'indexer toutes les raies visibles. Néanmoins, nous donnons notre résultat *sous toutes réserves* car

les raies $h \neq 0$ sont très faibles. Le groupe spatial doit être tel que pour $0kl$: $k+l=2n$; les groupes possibles seraient C_{4v}^{4}, C_{4v}^{6}, D_{2d}^{8}, D_{4h}^{6} et D_{4h}^{14}. La présence de 100 exclut D_{2d}^{8}.

La densité 3,25 ± 0,10 est la plus faible de tous les oxydes de vanadium connus entre V_2O_4 et V_2O_5. Elle conduit à un nombre de groupements V_4O_9 par maille égal à 3,94 ± 0,12.

Signalons enfin que le spectre de E ressemble beaucoup à celui d'une phase décrite par Branly ([11]) lors de son étude de la réduction de V_2O_5 par H_2S et à laquelle l'auteur attribue la formule $V_{12}O_{27}H_2$. En fait, les résultats du dosage effectué par cet auteur semblent plus compatibles avec la formule V_4O_9 (V % = 58,65 %) qu'avec la formule $V_{12}O_{27}H_2$.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

([1]) F. Aebi, *Helv. Chim. Acta*, 31, 1948, p. 8.
([2]) F. Théobald, R. Cabala et J. Bernard, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1534.
([3]) P. Kierkegaard et J. M. Longo, *Acta Chem. scand.*, 19, 1965, p. 1906.
([4]) G. Ladwig, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 364, 1969, p. 225.
([5]) K. Tarama, S. Teranishi et S. Yoshida, *Bull. Inst. Chem. Res.*, Kyoto University 46, 1968, p. 185.
([6]) T. Sata, E. Komada et V. Ito, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 71, 1968, p. 643.
([7]) F. Théobald et J. Bernard, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 60.
([8]) Gmelins Handbuch, vol. 48-B-1, Verlag Chemie, Weinheim, 1967, p. 85.
([9]) H. Kakimoto et I. Kamata, *Chemical Abstracts*, 70, 1969, n° 116699 *j*.
([10]) J. Tudo et G. Tridot, *Comptes rendus*, 261, série C, 1965, p. 2911.
([11]) D. Branly, *Thèse de Doctorat de 3e cycle*, Lille, 1968.

(*Laboratoire de Chimie physique,*
32, *rue Mégevand,*
25-*Besançon, Doubs.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur des composés d'addition avec phosphites et hypophosphites de potassium.* Note (*) de MM. **Gérard Brun** et **Bernard Barnoyer**, présentée par M. Georges Champetier.

Les composés K_2HPO_3, KI; K_2HPO_3, KSCN; K_2HPO_3, 3 K_2SO_3 avec le phosphite dipotassique et KH_2PO_2, KI; KH_2PO_2, KSCN avec l'hypophosphite sont préparés par cristallisation des solutions aqueuses. Ils sont caractérisés par radiocristallographie et spectrographie infrarouge. Leur comportement thermique est étudié.

Les composés K_2HPO_3, KI et K_2HPO_3, KSCN cristallisent par concentration à chaud d'une solution aqueuse où les sels simples, phosphite dipotassique K_2HPO_3 et iodure ou sulfocyanure de potassium se trouvent dans un rapport molaire K_2HPO_3/KI (ou bien KSCN) = 4. Les cristaux sont isolés de la solution, essorés et centrifugés; on les obtient ainsi à peu près exempts de la solution mère. Plusieurs essais semblables utilisant des mélanges de phosphite et de sulfite de potassium n'ont pas donné de résultat. Par contre, la cristallisation lente effectuée à la température du laboratoire, d'une solution de composition molaire $K_2HPO_3/K_2SO_3 = 1/2$ nous a permis d'isoler le composé K_2HPO_3, $3K_2SO_3$.

La préparation des sels KH_2PO_2, KI et KH_2PO_2, KSCN est conduite de la même façon que pour les homologues du phosphite. Les concentrations des solutions de départ doivent être respectivement : KH_2PO_2/KI = 4 et KH_2PO_2/KSCN = 2. La cristallisation intervient aussi bien à chaud qu'à la température ambiante.

Les résultats des dosages effectués sur les différents composés sont résumés dans le tableau I : potassium par gravimétrie du tétraphénylborate; phosphore par gravimétrie du phosphomolybdate après oxydation à chaud dans une solution de brome; soufre ou du sulfite ou du sulfocyanure oxydé en sulfate et dosé à l'état de sulfate de baryum.

TABLEAU I.

		K_2HPO_3, KI.	K_2HPO_3, KSCN.	K_2HPO_3, $3K_2SO_3$.	KH_2PO_2, KI.	KH_2PO_3, KSCN.
% K	Théor.	36,1	45,9	–	28,95	38,8
	Exp...	36,3–36,4	45,7–46,2	–	28,88–29	37,8
% P	Théor.	9,56	12,17	4,88	11,48	15,90
	Exp...	9,49–9,58	12,11–12,25	4,68–5,10	11,36	15,25
% S	Théor.	–	15,2	–	–	15,38
	Exp...	–	15,50–15,36	–	–	15,85–15,22

Les diagrammes Debye-Scherrer permettent de distinguer ces composés des sels simples. Ils ont été obtenus sur diffractomètre à compteur avec le rayonnement K_α du cuivre. Voici les distances réticulaires en angströms avec les intensités des principales raies qui les caractérisent :

(I) 10,61 (60); 11,30 (5); 11,39 (5); 11,82 (5); 11,98-12,37-12,63-13,33 (85); 14,37-14,72 (100); 14,10 (50); 17,26 (30); 17,41-18,01-18,08 (20); 20,30-21,26 (50); 22,87-23,16-23,51-25,30-25,81 (35); 26,45-26,65-27,42 (35); 28,07-28,40-30,50 (15); 31,19 (15); 31,91 (15); 34,70 (10); 35,20 (10); 36,64 (10); 41,785 (10); 43,015 (10).

(II) 8,48 (45); 11,81 (5); 12,76 (50); 13,37-13,87 (50); 14,34-14,57-15 (35); 15,11 (100); 15,36-16,45-17,12 (30); 17,34-17,47 (40); 17,50-17,87-18,74-18,92 (10); 19,58 (10); 21,15 (10); 21,65 (40); 22,05 (10); 25,40 (5); 28,09 (5); 29,89 (10); 30,96 (5); 31,44 (5); 32,56 (5).

(I′) 11,30 (5); 11,78 (5); 12,25 (100); 12,70 (5); 13,10 (55); 13,25 (40); 13,64 (5); 13,94 (20); 14,20 (15); 14,40 (5); 15,15 (15); 15,30 (5); 15,50 (10); 16 (10); 16,25 (5); 17,43 (5); 18,97 (10); 19,20 (15); 19,98 (10); 20,89 (10); 21,60 (10); 22,30 (30); 24,52 (10); 25,18 (10); 25,68 (10); 26,12 (15); 33,06 (5).

(II′) 5,57-5,76 (35); 9,80 (5); 11,77 (100); 12,07 (15); 12,59 (25); 13,12-13,36 (75); 13,92-14,16 (40); 14,50 (70); 14,60 (65); 14,97 (65); 15,15 (5); 15,50 (5); 15,82 (25); 16,23 (10); 16,30 (10); 16,85 (10); 18,70 (80); 19,81 (25); 20,13 (20); 20,77 (30); 23,59 (65); 24,10 (10); 24,80 (10); 25,80 (10); 26,11 (10); 29,31 (10); 29,94 (15); 30,51 (10); 32,33 (15).

L'indexation complète du composé III est possible dans le système cubique avec une maille de paramètre $a = 7{,}29$ Å $\pm$ 0,02. Le tableau II réunit les angles de Bragg, distances réticulaires et indexations des différents plans :

TABLEAU II.

θ(Å).	*d.*	*h k l.*
6,332	6,9857	1 0 0
10,925	4,0641	1 1 1
12,749	3,4900	2 0 0
15,575	2,8687	2 1 1
18,117	2,4770	2 2 0
19,185	2,3439	3 0 0
		2 2 1
21,437	2,1075	3 1 1
22,332	2,0271	2 2 2
26,212	1,7438	4 0 0

θ(Å).	*d.*	*h k l.*
27,750	1,6542	4 1 1
		3 3 0
32,525	1,4325	4 2 2
36,975	1,2805	5 2 1
41,162	1,1702	6 0 0
		4 4 2
45,345	1,0828	5 4 1
53,890	0,9534	7 2 1
		6 3 3
		5 5 2
58,265	0,9057	—

Les spectres infrarouges des composés reproduisent les bandes des phosphites et hypophosphites simples avec peu de modifications. Seuls quelques légers déplacements des bandes correspondant aux élongations ν_{PO}, symétrique et antisymétrique indiquent que les groupements se situent avec un environnement différent.

Les températures et les processus de décomposition des composés sont semblables à celles des phosphites et hypophosphites simples. La pré-

sence d'iodure ou sulfocyanure ne les modifie pas. On retrouve ces derniers dans les résidus de calcination avec les polyphosphates de potassium et des phosphures mal définis.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(*Laboratoire de Chimie minérale C,*
Faculté des Sciences,
place Eugène-Bataillon,
34-*Montpellier, Hérault.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation d'acides cyclopentadiényl-mangana-tricarbonyl-éthanoïques*. Note (*) de M. **Étienne Cuingnet** et Mme **Yvette Dhedin-Dubois**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

La réaction d'Ardnt-Eistert est appliquée aux chlorures d'acides organomanganiques : chloroformyl-CPMC, chloroformyl-1 méthyl-2 ou méthyl-3 CPMC. Elle conduit, par l'intermédiaire des diazocétones correspondantes, aux acides CPMC-2 et méthyl-2′ ou méthyl-3″ CPMC-2 éthanoïques. Les conditions expérimentales de la transposition seront décrites dans un autre recueil.

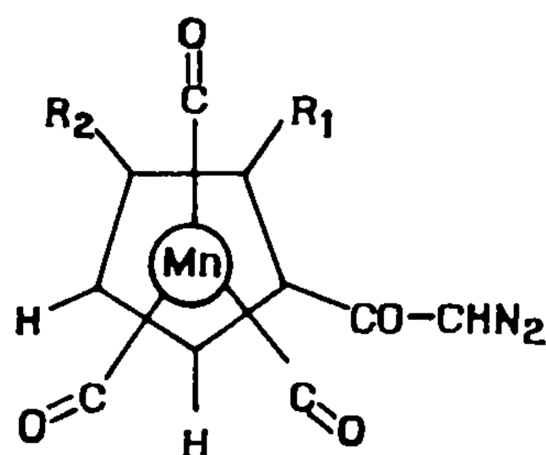
La préparation d'acides dérivés du cyclopentadiényl-mangana-tricarbonyle (CPMC) possédant une structure « phénylacétique », tel l'acide CPMC-éthanoïque :

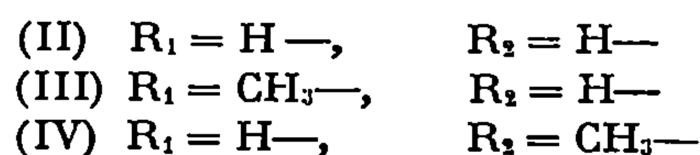


(I) $(CO)_3Mn-C_5H_4-CH_2-COOH$

nécessite des conditions particulières liées à la réactivité propre du groupement CPMC-. Ayant constaté l'échec de la préparation du thiomorpholide de l'acide (I) par action du soufre et de la morpholine sur l'acétyl-CPMC dans les conditions de la réaction de Willgerodt-Kindler, nous avons étudié la synthèse de cet acide et celle de ses homologues méthylés sur le cycle par réaction d'Arndt-Eistert à partir des acides CPMC-carboxylique et méthyl-2 ou méthyl-3 CPMC-carboxyliques-I.

Le chloroformyl-CPMC, le méthyl-2 et le méthyl-3 chloroformyl-1 CPMC ([1]) réagissent à 0°C sur le diazométhane en solution dans l'éther anhydre avec formation des diazocétones correspondantes (II), (III), (IV) :





(II) $R_1 = H—$, $R_2 = H—$
(III) $R_1 = CH_3—$, $R_2 = H—$
(IV) $R_1 = H—$, $R_2 = CH_3—$

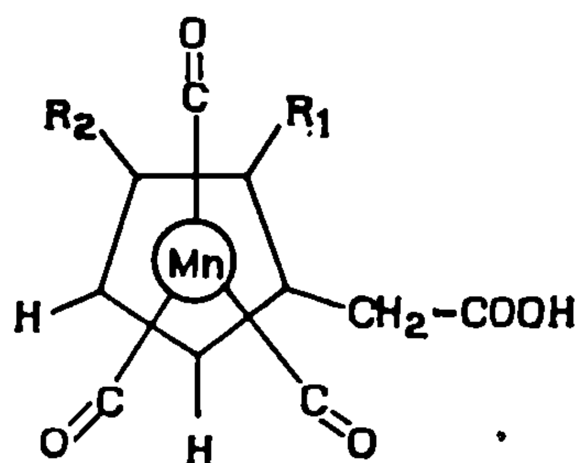
(II) CPMC-1 diazo-2 éthanone-1, F 119°C;
(III) Méthyl-2′ CPMC-1 diazo-2 éthanone-1, F 117°C;
(IV) Méthyl-3′ CPMC-1 diazo-2 éthanone-1, F 77°C.

La diazocétone (II), peu soluble dans l'éther, cristallise au fur et à mesure de sa formation sous un degré de pureté élevé. En revanche, les diazocétones (III), (IV), plus solubles dans l'éther, réagissent partiellement au contact de l'acide chlorhydrique libéré dans le milieu et sont souillées

d'une certaine quantité de chlorocétones, CH_3—CPMC—CO—CH_2Cl. L'addition de triéthylamine anhydre évite cette réaction secondaire et permet l'obtention de diazocétones pures avec de bons rendements (90 à 95 %).

Dans les conditions décrites pour la transposition des diazocétones en dérivés de structure CPMC-éthanoïque, les diazocétones (II), (III), (IV) sont relativement stables. Nous avons observé que, si l'argent introduit sous forme d'oxyde fraîchement précipité possédait une activité catalytique spécifique sur la transposition, cette activité était rapidement inhibée dans le milieu de la réaction et que le taux de diazocétone transposée dans des solvants tels le méthanol, le butanol, l'alcool benzylique, le dioxanne ou le mélange ammoniaque-dioxanne demeurait toujours bas. Le cuivre comme l'argent peut également catalyser la décomposition des diazocétones avec formation d'azote mais son action s'est révélée peu spécifique et nous avons obtenu par l'usage de ce catalyseur la formation d'un mélange de composition très complexe dont l'étude n'a pas été réalisée.

Pour expliquer la stabilité surprenante des diazocétones organomanganiques nous avons pensé qu'une interaction de nature électrostatique entre le manganèse et l'atome d'azote terminal du groupement diazo existait et qu'elle était peu favorable à la création d'une structure carbénique par départ nucléofuge d'azote. Selon cette hypothèse, un solvant capable par solvatation de diminuer l'interaction manganèse-azote pouvait rendre au groupement diazo sa réactivité normale. Connaissant la spécificité de solvatation des anions par le diméthylsulfoxyde (DMSO), ce solvant a été utilisé d'autant qu'il présentait également l'avantage de dissoudre le nitrate d'argent et devait à ce titre permettre par addition d'une base, le méthylate de sodium, la formation continue dans le milieu d'oxyde d'argent, ce qui évitait la désactivation précoce du catalyseur.



(I) R_1 = H—, R_2 = H—
(V) R_1 = CH_3—, R_2 = H—
(VI) R_1 = H—, R_2 = CH_3—

(I) Acide CPMC-2 éthanoïque-1, F 105,5°C;
(V) Acide méthyl-2' CPMC-2 éthanoïque-1, F 127°C;
(VI) Acide méthyl-3' CPMC-2 éthanoïque-1, F 82°C.

Les conditions expérimentales ont permis, par transposition des diazocétones (II), (III), (IV) et passage intermédiaire aux esters méthyliques, de préparer les acides (I), (V), (VI).

Les acides (I), (V), (VI) sont des solides jaune pâle, cristallisant du cyclohexane ou du méthanol dilué ; leurs spectres infrarouges présentent les bandes d'absorption caractéristiques du carbonyle, du carboxyle et celles du groupement CPMC.

Les analyses sont conformes aux produits décrits.

(*) Séance du 13 octobre 1969.

(1) E. CUINGNET et M. ADALBERON, *Comptes rendus*, 258, 1964, p. 3053.

(*Laboratoire de Chimie générale,*
U.E.R. Pharmacie,
rue du Professeur Laguesse,
59-*Lille, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Une échelle de la « grosseur » relative de quelques substituants : équilibre entre bicyclo-*[2.2.2] *octanes* 2.3.*-disubstitués* cis *et* trans. Note (*) de MM. **Daniel Varech** et **Jean Jacques**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Les bicyclo [2.2.2] cyano-2 octanes substitués en 3 par les radicaux CN, CH_3, C_6H_5 et $CH(CH_3)_2$ ont été équilibrés en présence de *tert*-butylate de potassium à 75°. Le pourcentage des isomères *cis* et *trans* à l'équilibre permet d'évaluer et de comparer l'importance des diverses interactions vicinales.

La « grosseur » des substituants est le plus couramment définie à partir des mesures d'interactions 1.3 dans les cyclohexanes substitués [1]. Cette échelle de « l'encombrement stérique » n'a évidemment qu'une valeur relative et on peut en imaginer d'autres [2]. Il nous a paru en particulier qu'une mesure directe de l'importance des interactions entre substituants immédiatement *voisins* serait d'une certaine utilité générale. C'est pour répondre à ce besoin que nous avons entrepris le présent travail.

Considérons un système bicyclo [2.2.2] octanique disubstitué en position 2 et 3 par les groupements R et R'. En raison de la symétrie (D_{3h}) de ce squelette, les interactions 1.3 entre les substituants considérés et les atomes du système cyclique sont identiques dans les dérivés *trans* 1 et *cis* 2. Seules varient les interactions 1.2 entre les deux substituants synpériplanaires dans un cas, anticlinaux dans l'autre. Une mesure du pourcentage des deux formes à l'équilibre fournit une valeur directe de la différence d'énergie libre $\Delta F_{2,3}$ entre les deux isomères. Si l'on choisit une série de composés homologues où un substituant R reste constant on pourra atteindre une échelle des grosseurs relatives de différents substituants R'.

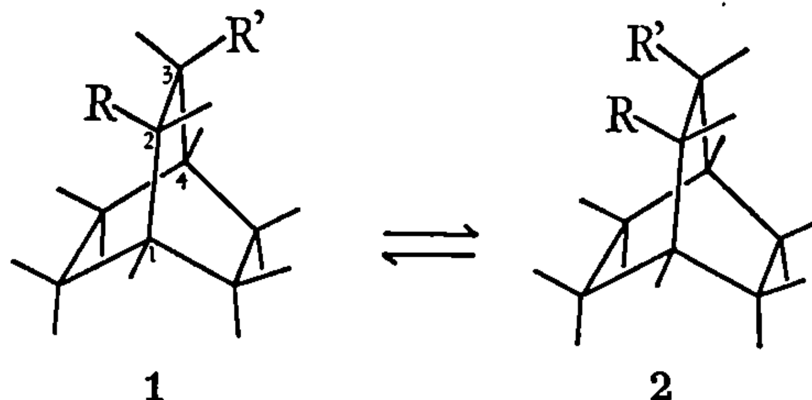
Dans la pratique ces prémisses idéalisées ne peuvent sans doute pas être rigoureusement réalisées.

Bien qu'il s'agisse d'un point encore controversé [[3], [4]], il est possible que le système bicyclo [2.2.2.] octanique soit, dans certains cas, un peu déformé et que le dièdre C_2C_3 ne soit pas nul : cette éventualité doit être envisagée surtout dans le cas des dérivés 2.3 disubstitués *cis*.

Il n'est pas facile, d'autre part, de trouver un substituant de référence R qui soit facilement équilibrable, qui n'introduise pas dans son voisinage de perturbations de nature électrostatique, qui ne puisse pas donner lieu à une isomérie rotationnelle (elle-même sensible à la structure du groupement voisin), qui soit enfin le moins « encombrant » possible pour ne pas risquer de rendre, à l'équilibre, indécelable la présence de *tous* les isomères *cis*.

Le groupe nitrile, nous a finalement paru remplir le mieux — quoique encore imparfaitement — toutes les conditions que nous venons d'énoncer.

Les produits étudiés ont été préparés par condensation entre le cyclohexadiène et les dérivés éthyléniques (*cis* ou *trans*) appropriés, suivie d'une hydrogénation catalytique des bicyclo-octènes obtenus.



Les équilibres ont été réalisés à partir des composés *cis* et *trans* en présence de *tert*-butylate de potassium en solution dans le tétrahydrofuranne ou le *tert*-butanol, en tubes scellés à 75°. Les dosages des isomères à l'équilibre ont été effectués, soit par C. P. V., soit par R. M. N. (à 100 Mc).

TABLEAU.

Équilibration des bicyclo [2.2.2] *cyano-2 octanes* cis (*c*) *et* trans (*t*) *substitués en* 3 *par un radical R'*.

R'.		F (°C).	Solvant.	Méthode de dosage.	Isomère *cis* (%).	ΔF 75° (kcal/mol⁻¹)
CN	*c*	197 ([a])	T. H. F.	R. M. N.	21,5 ± 0,5	0,92
	t	190				
CH_3 ([6])	*c*	96	T. H. F.	C. P. V. ([b])	18,5 ± 0,5	1,02
	t	75-78	*tert*-Bu OH		16,75 ± 0,25	1,10
C_6H_5	*c*	57,5-58	*tert*-Bu OH	C. P. V. ([c])	1,9 ± 0,1	2,72
	t	63				
$CH(CH_3)_2$	*t*	38,5-39,5	*tert*-Bu OH	R. M. N. C. P. V.	-	> 3 ([d])

([a]) Tous les composés utilisés ont fourni des analyses satisfaisantes. Les dinitriles (R' = CN) ont été décrits par Scheiner et Vaughan ([5]).

([b]) Colonne de carbowax 20 M à 10 % sur chromosorb W 60/80.

([c]) Colonne de QF 1 à 10 % sur chromosorb W 60/80.

([d]) Il ne nous a pas été possible de déceler du dérivé *cis*. Dans ce cas l'équilibration n'a pu être réalisée qu'à partir du dérivé *trans*.

Nos résultats, rassemblés dans le Tableau ci-avant, ne sont présentés que comme premiers éléments d'une échelle de grosseurs relatives que nous comptons compléter ultérieurement.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) *in* E. ELIEL, N. L. ALLINGER, S. J. ANGYAL et G. A. MORRISON, *Conformational Analysis*, Interscience Publ., 1965, p. 433 et suiv.

(2) *in* M. N. NEWMAN, *Steric effects in organic chemistry*, J. Wiley and Sons, London, 1956, chap. 12.

(3) A. F. CAMERON, G. FERGUSON et D. G. MORRIS, *Chem. Comm.*, 1968, p. 316 et *J. chem. Soc.*, (B), 1968, p. 1249.

(4) O. ERMER et J. D. DUNITZ, *Chem. Comm.*, 1968, p. 567.

(5) P. SCHEINER et W. R. VAUGHAN, *J. Org. Chem.*, 25, 1961, p. 1923.

(6) Le Dr. J. Sicher nous a amicalement communiqué le manuscrit d'un mémoire à paraître prochainement, dans lequel les équilibres entre isomères *cis* et *trans* de divers méthyl-2 bicyclo [2.2.2] octanes diversement substitués en 3 ont été déterminés. Dans le seul cas où nos expériences se recouvrent, les valeurs trouvées par nos deux groupes sont identiques.

(Collège de France,
Laboratoire de Chimie organique
des Hormones,
associé au C. N. R. S.,
place Marcelin-Berthelot,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la structure et la réactivité des trialcoylaluminiums.* Note (*) de M. **Jean-Louis Namy**, Mme **Erica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Henri Normant.

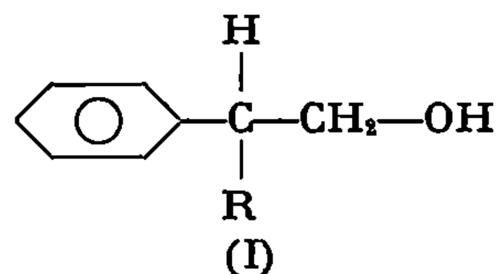
La variation de structure des trialcoylaluminiums selon la nature du solvant, permet de rendre compte des différences considérables de réactivité vis-à-vis de l'oxyde de styrène, selon le solvant utilisé.

Des travaux récents ont montré que d'une manière générale les trialcoylaluminiums sont beaucoup plus réactifs qu'on ne le supposait jusqu'ici. Certaines de ces études indiquent des aptitudes réactionnelles différentes pour ces composés selon les conditions d'expérience (solvant, rapport de réactifs). Ainsi Ashby [(1), (2)] a pu montrer que dans l'éther et dans le benzène, lorsque le rapport des réactifs est 1 : 1, $(CH_3)_3Al$ s'additionne sur la benzophénone par un transfert électronique à quatre centres, alors que l'on passe par un transfert à six centres lorsque dans le benzène le rapport des réactifs est 2 : 1 (2, pour l'aluminique).

Afin de montrer la généralité de tels phénomènes dans la chimie des trialcoylaluminiums, nous avons opposé l'oxyde de styrène au triméthylaluminium.

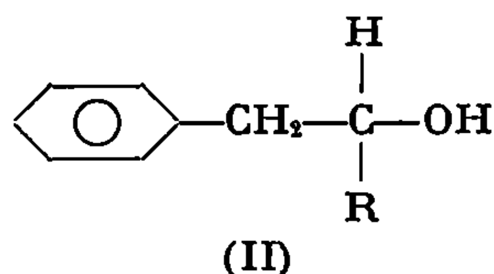
Rappelons qu'un organométallique R-M est susceptible de réagir sur l'oxyde de styrène pour donner, après hydrolyse :

— soit l'alcool résultant d'une attaque sur le carbone benzylique :



dans le cas de R_2Mg;

— soit l'alcool résultant d'une addition sur le phénylacétaldéhyde d'isomérisation :



dans le cas de R_2Cd et R_2Zn, en présence de $MgBr_2$;

— soit un mélange des alcools (I) et (II) dans le cas de R—Mg—X (3).

Dans le cas de $(CH_3)_3Al$, nous obtenons les résultats indiqués par le tableau.

Dans des solvants tels que l'éther et le THF nous obtenons uniquement l'alcool (II) d'isomérisation. Dans le cas de l'éther, le rendement est plus élevé que dans le cas du THF.

TABLEAU.

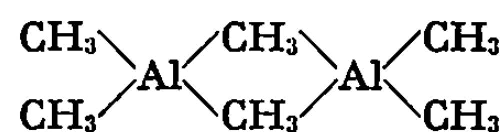
Aluminique.	Solvant.	Rdt %. (I).	(II).	Total.
$(CH_3)_3Al \leftarrow OEt_2$	Et_2O	0	53	0
$(CH_3)_3Al \leftarrow THF$	THF	0	2	0
$((CH_3)_3Al)_2$	Hexane	86	2	88
$(CH_3)_3Al \leftarrow OEt_2$	»	63	11	74
$(CH_3)_3Al \leftarrow THF$	»	11	33	44

Température : 35°C; concentration : 0,25 m/l.
Temps de réaction : 4 h; rapport des réactifs : 1 : 1.

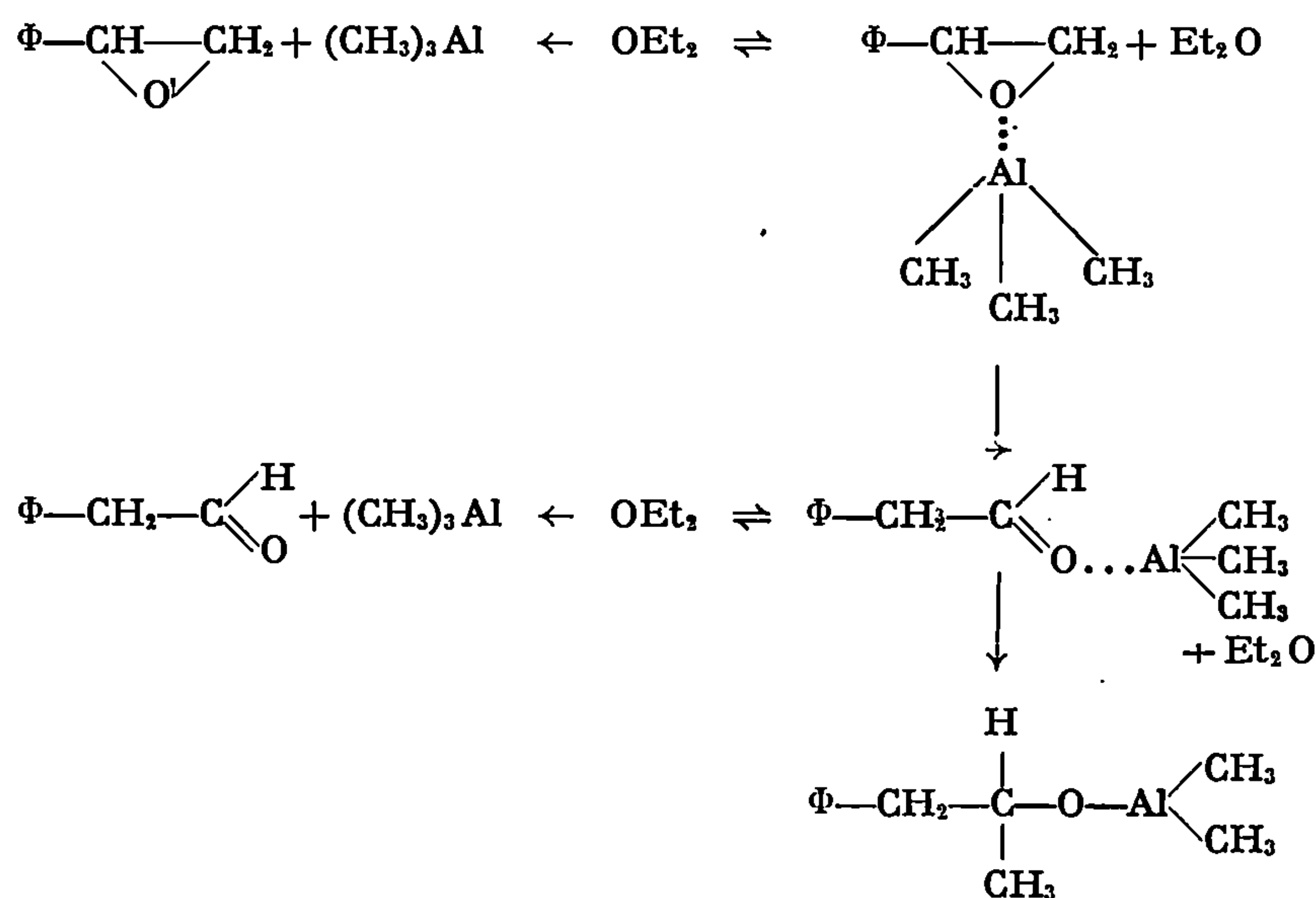
Lorsque l'expérience est effectuée dans un hydrocarbure tel que l'hexane, nous obtenons au contraire un fort rendement en alcool d'attaque benzylique (I), alors que l'alcool (II) est produit avec un rendement très faible (2 %).

Remarquons que la structure des trialcoylaluminiums est différente dans l'hexane de ce qu'elle est dans un solvant basique tel que l'éther.

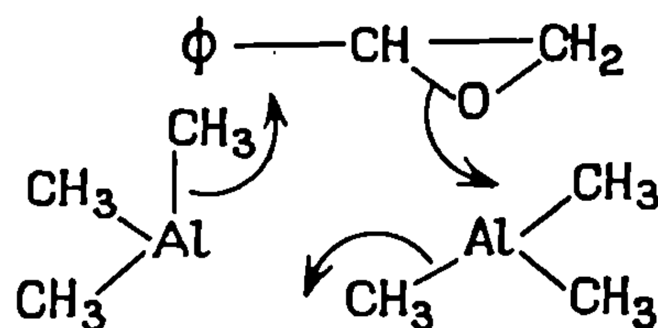
A l'état pur, ou dans un hydrocarbure, le triméthylaluminium est sous forme dimère



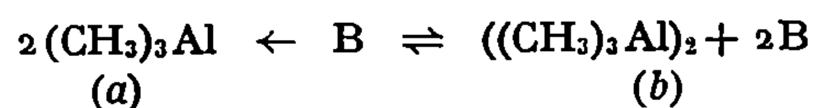
Dans un solvant basique, le triméthylaluminium donne des complexes dans lesquels le métal est tétracoordiné. Dans ce dernier cas, qui est celui où nous obtenons l'alcool (II) on peut supposer qu'un acide de Lewis, tel que $(CH_3)_3Al \rightarrow OEt_2$ peut isomériser l'oxyde de styrène en phénylacétaldéhyde puis s'additionner sur celui-ci.



Dans le cas où la réaction est effectuée dans l'hexane, on ne peut admettre uniquement la formation d'un complexe analogue au complexe (1). Il nous semble raisonnable d'admettre dans ce cas la participation du dimère du triméthylaluminium et un état de transition à 6 centres, analogue à celui admis par Ashby dans le cas des cétones.



Lorsque la réaction est effectuée en présence d'un équivalent d'éther ou de THF ($(CH_3)_3Al \leftarrow OEt_2$ et $(CH_3)_3Al \leftarrow THF$ dans l'hexane) nous constatons que nous obtenons un mélange des alcools (I) et (II). On peut alors penser que l'équilibre suivant se manifeste :



$$\underset{(a)}{2(CH_3)_3Al \leftarrow B} \rightleftharpoons \underset{(b)}{((CH_3)_3Al)_2} + 2B$$

La réaction de l'entité (*a*) mène alors à l'alcool (II) tandis que celle de (*b*) mène à (I).

En conclusion, l'inversion de la réactivité en fonction de la nature du solvant peut être reliée à la structure correspondante de l'organoaluminique. Nos études se poursuivent afin de prouver la validité des mécanismes que nous proposons.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) J. LAEMMLE et E. C. ASHBY, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 3398.

(2) J. LAEMMLE et E. C. ASHBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 5179.

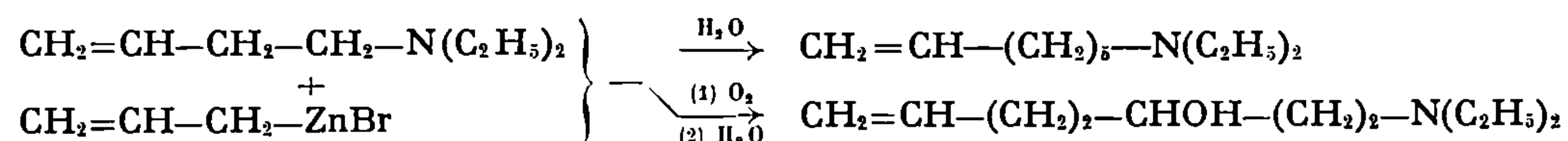
(3) J. DENIAU, E. HENRY-BASCH et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1560.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Faculté des Sciences,
Bâtiment 411,
91-*Orsay,*
Essonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de l'addition d'organométalliques aux amines éthyléniques.* Note (*) de MM. **Bernard Mauzé**, **Gilles Courtois** et Mme **Léone Miginiac**, présentée par M. Henri Normant.

Nous avons étudié la réaction d'addition de quelques organométalliques (M = Li, Mg, Zn, Cd) aux amines éthyléniques. Nous avons constaté que les organozinciques α-éthyléniques conviennent particulièrement bien et que les meilleurs résultats sont obtenus dans le cas d'amines β-insaturées; l'addition de tels organozinciques aux alcools et éther-oxydes a été également envisagée.

Nous avons déjà signalé l'existence de cette réaction d'addition ([1]) :

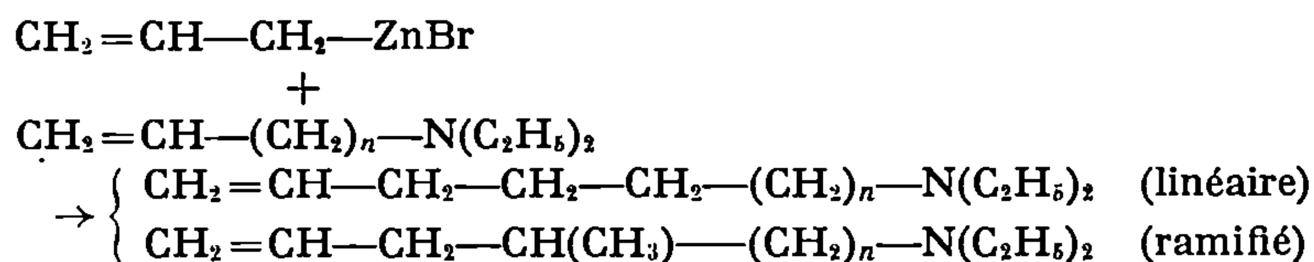

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-N(C_2H_5)_2$ + $CH_2=CH-CH_2-ZnBr$ $\xrightarrow{H_2O}$ $CH_2=CH-(CH_2)_5-N(C_2H_5)_2$; $\xrightarrow{(1)\ O_2,\ (2)\ H_2O}$ $CH_2=CH-(CH_2)_2-CHOH-(CH_2)_2-N(C_2H_5)_2$

Nous avons également signalé ([1]) que l'addition d'un organozincique α-éthylénique substitué [dont la structure est primaire ([2])] s'effectue avec transposition allylique totale au niveau de l'organométallique.

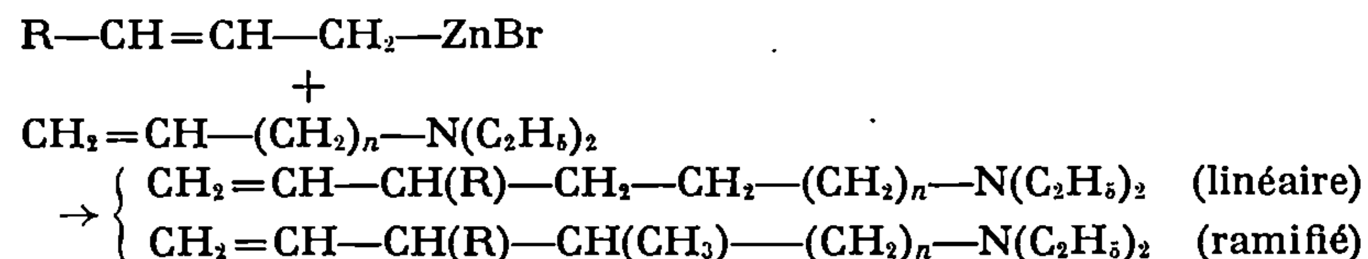
Poursuivant cette étude, nous avons tout d'abord envisagé l'addition de divers organométalliques sur plusieurs amines éthyléniques.

1. Amines éthyléniques. — 1° *Addition d'organozinciques α-éthyléniques* [([2]), ([3])] *aux amines* $CH_2=CH-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ (n = 1, 2, 3, 4, 5). — Nous avons observé les faits suivants :

a. Cette addition conduit, selon les cas, à l'un, à l'autre ou à la fois aux deux composés théoriquement possibles :


$CH_2=CH-CH_2-ZnBr$ + $CH_2=CH-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ → $CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH_2-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ (linéaire) ; $CH_2=CH-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ (ramifié)

b. Les produits obtenus à partir de $R-CH=CH-CH_2-ZnBr$ correspondent toujours à une transposition allylique totale au niveau de l'organométallique :


$R-CH=CH-CH_2-ZnBr$ + $CH_2=CH-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ → $CH_2=CH-CH(R)-CH_2-CH_2-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ (linéaire) ; $CH_2=CH-CH(R)-CH(CH_3)-(CH_2)_n-N(C_2H_5)_2$ (ramifié)

c. L'addition est très facile lorsque $n = 2$ et conduit à un seul produit. Cette remarquable sélectivité est toujours totale, quels que soient le temps de chauffage et les proportions des réactifs en présence. La réaction est encore facile lorsque $n = 3$, mais dans ce cas on obtient un mélange, en proportions sensiblement égales, des deux amines attendues.

Par contre, la réaction est très difficile pour $n = 1$, $n = 4$ et $n = 5$ et l'on récupère presque intégralement l'amine de départ; mais, il faut remarquer qu'un chauffage de longue durée (92 h) doit provoquer une transformation importante de l'organozincique, comme nous l'avons récemment signalé ([10]).

Signalons enfin que pour $n = 1$, le rendement n'est pas amélioré lorsqu'on utilise une amine secondaire (donc susceptible de subir une métallation) $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}NH{-}C_3H_7$, ni lorsqu'on emploie une amine à structure conjuguée : $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2$.

Les résultats obtenus ([11]) sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I.

	$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}ZnBr$.			
	Chauf. 65°C (h).	Rdt %.	Linéaire (%).	Ramifié (%).
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2$	46	3	60	40
$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_2{-}N(C_2H_5)_2$	8	55	100	–
	23	65	100	–
$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_3{-}N(C_2H_5)_2$	46	10	55	45
$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_4{-}N(C_2H_5)_2$	92	4	100	–
$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_5{-}N(C_2H_5)_2$	92	5	–	100

	$C_2H_5{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}ZnBr$.			
	Chauf. 65°C (h).	Rdt %.	Linéaire (%).	Ramifié (%).
$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2$	46	3	–	100
$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_2{-}N(C_2H_5)_2$	–	–	–	–
	23	70	100	–
$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_3{-}N(C_2H_5)_2$	46	35	55	45
$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_4{-}N(C_2H_5)_2$	92	3	100	–
$CH_2{=}CH{-}(CH_2)_5{-}N(C_2H_5)_2$	92	3	–	100

2° *Utilisation d'organométalliques α-éthyléniques autres que les organozinciques.* — Nous avons fait agir les organométalliques $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}M$ ($M = Mg$, Li, Cd) sur l'amine $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2$.

Le bromure d'allyl-magnésium [préparé selon ([4])], et l'allyl-lithium [préparé selon ([5])], ne conduisent pratiquement pas, dans les conditions de nos expériences, au produit d'addition attendu. Par contre, l'organocadmien préparé par réaction d'échange à partir de l'organomagnésien, conduit au produit d'addition, mais les rendements sont beaucoup plus faibles que dans le cas du bromure d'allyl-zinc.

3° *Action de divers organozinciques* R—ZnBr. — Nos essais ont été effectués sur l'amine $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}N(C_2H_5)_2$. Malgré des temps de contact à température ambiante ou des temps de chauffage relativement longs, nous n'avons obtenu aucun résultat pour $-R = -C_3H_7$, $HC{\equiv}C{-}CH_2{-}$ et $C_6H_5{-}CH_2{-}$.

Par contre, les rendements en produit d'addition (structure linéaire uniquement) sont excellents (70-80 %), après un temps de chauffage de 23 h à reflux du THF, pour



$—R = —CH_2—C(CH_3)=CH_2$ et $—CH_2—CH=CH—R'$ ($R' = —CH_3$, $—C_2H_5$, $—C_4H_9$).

4° *Influence de la présence d'un substituant méthyle sur la double liaison ou à proximité de cette liaison.* — Nos essais ont été effectués dans le cas du bromure d'allyl-zinc et des trois amines A, B, C (tableau II).

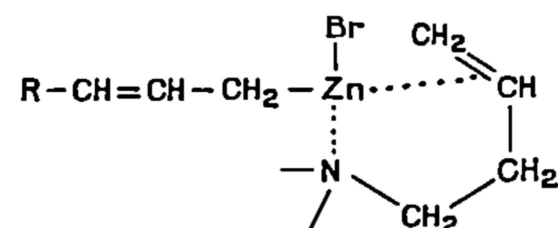
TABLEAU II.

	Amine.	Temps de chauffage (h).	Rdt %.	Structure linéaire (%).	Structure ramifiée (%).
(A)	$CH_2=CH—CH(CH_3)—CH_2—N(C_2H_5)_2$	23	70	100	0
(B)	$CH_2=CH(CH_3)—CH_2—CH_2—N(C_2H_5)_2$	23	0	–	–
		92	0	–	–
(C)	$CH_3—CH=CH—CH_2—CH_2—N(C_2H_5)_2$	23	19	100	0

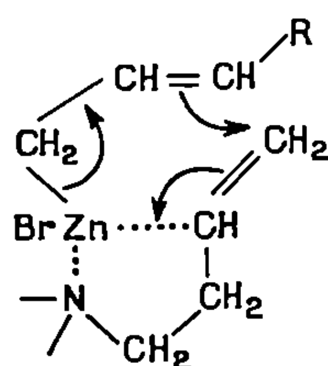
Cette réaction paraît donc être très sensible à la présence sur la double liaison de substituants, même peu encombrants.

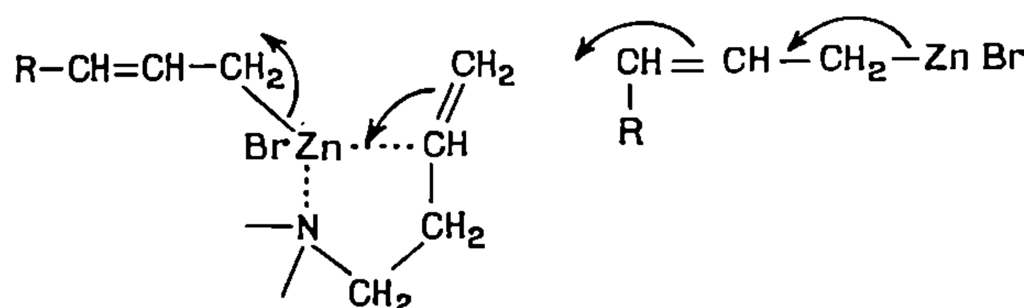
5° *Mécanisme réactionnel.* — Pour ces réactions il est possible d'envisager le mécanisme suivant :

1° formation d'un complexe entre l'organozincique et l'amine



2° évolution de ce complexe, soit par un mécanisme SE'_i, soit par un mécanisme SE'_2 faisant intervenir une deuxième molécule d'organozincique.





Enfin le fait que cette addition, très facile dans le cas d'un organozincique α-éthylénique, n'a pas lieu dans le cas du bromure d'allylmagnésium peut sans doute être attribué à la moins grande stabilité des complexes formés avec les composés azotés dans le cas du magnésium que dans celui du zinc (⁹).

2. EXTENSION DE CETTE RÉACTION D'ADDITION AUX ALCOOLS $CH_2{=}CH-(CH_2)_n-OH$ ET ÉTHER-OXYDES $CH_2{=}CH-(CH_2)_n-OR$. — On sait que dans le cas des alcools $n = 1$, $n = 2$, l'addition du bromure d'allyl-magnésium a été récemment étudiée [(6), (7)]. Les résultats obtenus à l'aide du bromure d'allyl-zinc sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III.

Composé.	Temps de chauffage (h).	Rdt %.	Structure. ramifiée (%.)	Structure. linéaire (%.)
$CH_2{=}CH-CH_2-OH$	46	23	100	0
$CH_2{=}CH-CH_2-OC_4H_9$	46	5	100	0
$CH_2{=}CH-CH_2-CH_2-OH$	46	5	100	0
$CH_2{=}CH-CH_2-CH_2-OC_4H_9$	92	7	100	0

Nous constatons que les rendements sont toujours faibles, et, en ce qui concerne les alcools, on peut dire que la réaction est bien moins facile dans le cas du zinc que dans celui du magnésium [(6), (7)].

CONCLUSION. — Cette étude nous a permis notamment de dégager les caractères essentiels de l'addition d'un organozincique α-éthylénique aux amines insaturées. Nous avons montré qu'il est possible, dans certains cas, d'atteindre, par une réaction univoque, des structures difficilement accessibles par ailleurs.

Ce travail est actuellement poursuivi dans notre laboratoire et sont en cours d'étude : l'addition des organozinciques α-éthyléniques aux amines acétyléniques et alléniques, l'addition des organolithiens saturés aux amines insaturées (8) et la stéréochimie de ces réactions d'addition.

N. B. — La structure des produits de base et des composés d'addition est en accord avec leurs constantes physiques, analyse élémentaire, spectre infrarouge et de résonance magnétique nucléaire.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

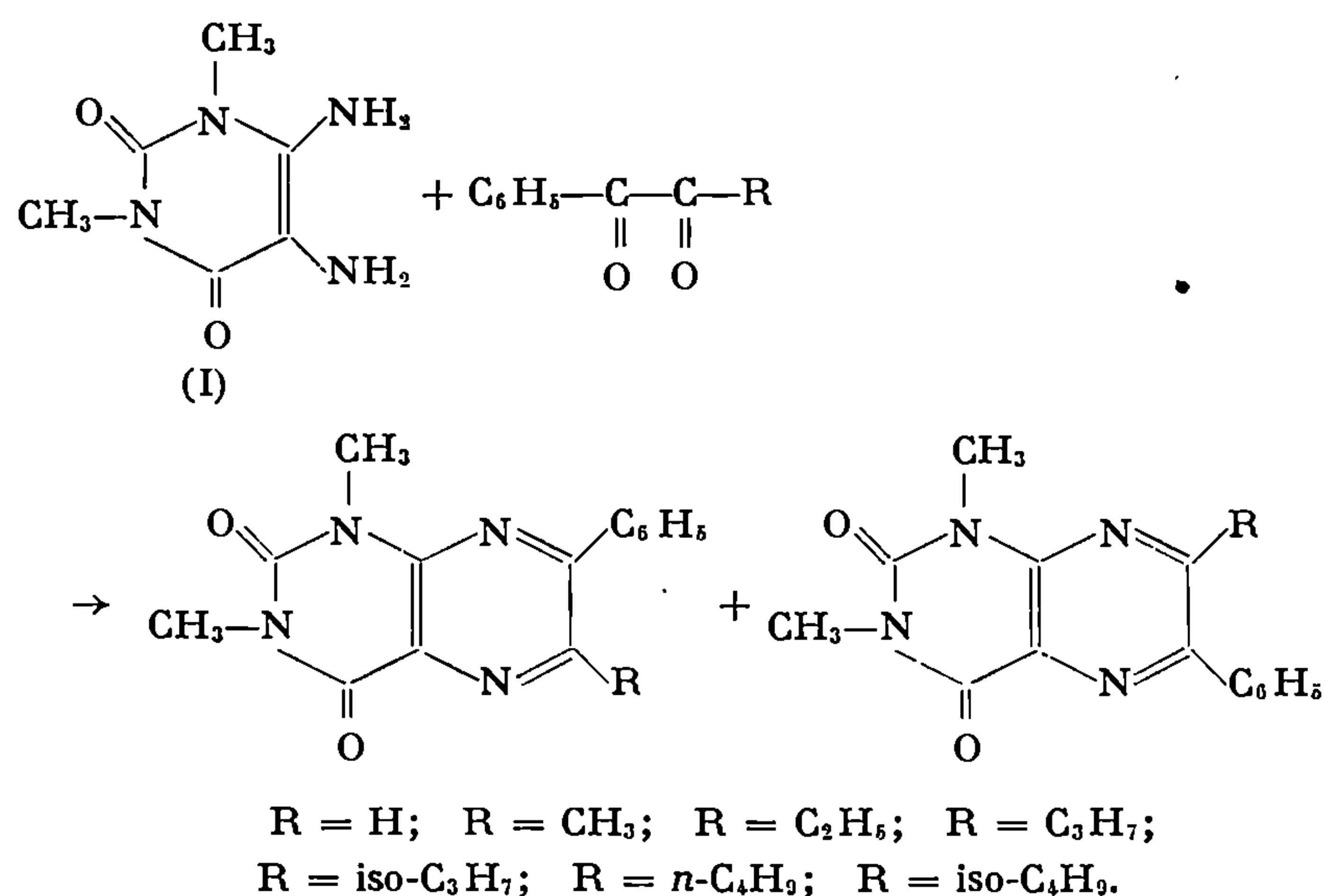
(1) L. MIGINIAC et B. MAUZÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 462.
(2) M. GAUDEMAR, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 974.
(3) M. GAUDEMAR, *Ann. Chim.*, [13], 1, 1956, p. 161.
(4) W. G. YOUNG, *J. Amer. Chem. Soc.*, 59, 1937, p. 2441.
(5) J. J. EISCH et A. M. JACOBS, *J. org. Chem.*, 28, 1963, p. 2145.
(6) M. CHEREST, H. FELKIN, C. FRAJERMAN, C. LION, G. ROUSSI et G. SWIERCZEWSKI, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 875; H. FELKIN, G. SWIERCZEWSKI et A. TAMBUTE, *Ibid.*, 1969, p. 707.
(7) J. J. EISCH et G. R. HUSK, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 4194.
(8) B. MAUZÉ, Résultats inédits.
(9) P. PASCAL, *Nouveau traité de Chimie minérale*, Masson, Paris, 5, p. 318.
(10) G. COURTOIS et L. MIGINIAC, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3330.
(11) G. JOLY, *D. E. A. de Synthèse organique*, Poitiers, 1968.

(*Laboratoire de Synthèse organique,*
Faculté des Sciences,
40, *avenue du Recteur-Pineau,*
86-*Poitiers, Vienne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la condensation d'α-dicétones avec le diméthyl-1.3 diamino-4.5 uracile.* Note (*) de M[lle] **Nicole Vinot**, présentée par M. Henri Normant.

Les α-dicétones se condensent facilement avec le diméthyl-1.3 diamino-4.5 uracile pour donner des diméthyl-1.3 ptéridiones-2.4 substituées en 6.7. L'étude des spectres de R.M.N. et ultraviolets permet d'identifier les isomères obtenus à partir d'une dicétone ayant deux substituants différents.

Poursuivant notre étude sur la condensation d'α-dicétones avec les diamino-4.5 pyrimidines ([1]) nous avons envisagé l'action du diméthyl-1.3 diamino-4.5 uracile avec des dérivés α-dicarbonylés possédant un substituant phényl et un substituant aliphatique. Nous avons ainsi obtenu, en portant 3 h au reflux des quantités équimoléculaires d'α-dicétone et de diamine, en solution alcoolique, un mélange, en proportions variables, de phényl-6 alcoyl-7 et de phényl-7 alcoyl-6 diméthyl-1.3 ptéridiones-2.4 avec un rendement global de 50 % environ.



R = H; R = CH_3; R = C_2H_5; R = C_3H_7;
R = iso-C_3H_7; R = n-C_4H_9; R = iso-C_4H_9.

L'étude systématique des produits de la réaction a permis de montrer que :

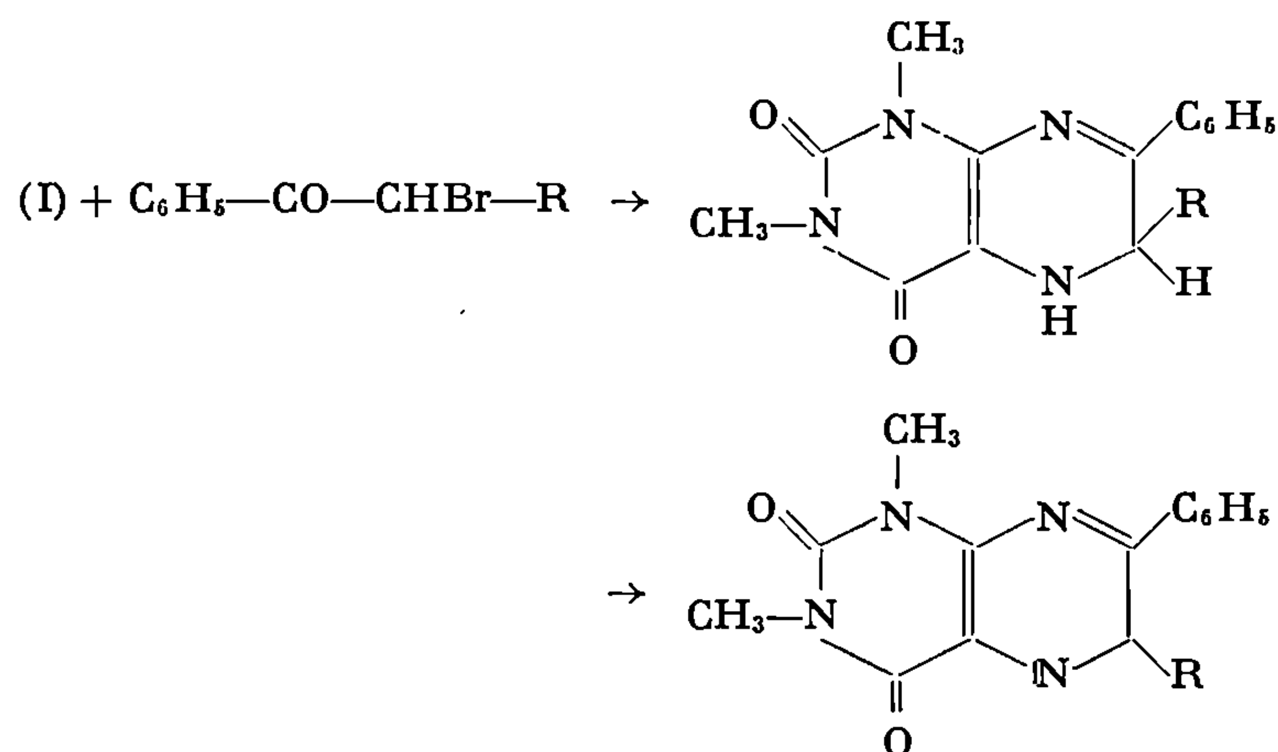
— les deux isomères ne sont pas séparables par chromatographie sur colonne ou sur plaque;

— quand les points de fusion des deux isomères sont assez éloignés l'un de l'autre, ces deux composés peuvent être séparés par simple recristallisation dans l'alcool;

— les spectres ultraviolets et de R. M. N. permettent d'identifier de façon certaine chacun des isomères. En effet, les spectres ultraviolets des deux isomères sont assez différents pour que l'on puisse identifier chacun de ces deux composés. Les phényl-6 ptéridiones possèdent deux bandes caractéristiques à 242 mμ (ε = 17 000 environ) et à 343 mμ (ε = 10 000 environ) tandis que les phényl-7 ptéridiones n'ont qu'une seule bande à 348 mμ (ε = 14 000 environ).

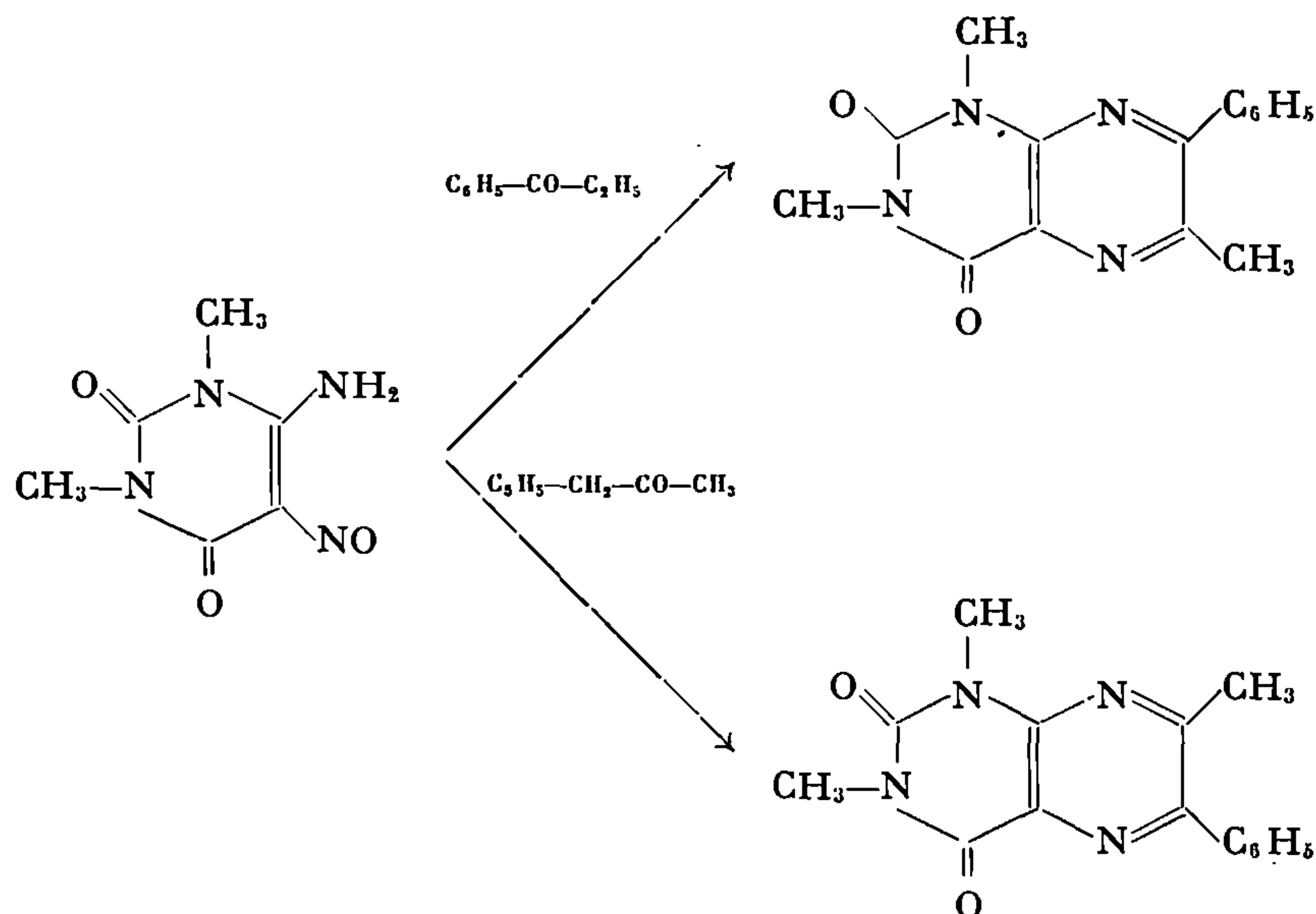
L'étude des spectres de R. M. N. est encore plus intéressante car, non seulement un mélange des deux isomères est visible sur le spectre mais de plus, il est possible de connaître la proportion de chacun des isomères. Ce sont les méthyles portés par l'azote qui présentent le plus d'intérêt car ils permettent d'identifier les deux composés. On a pu constater que, dans le cas des phényl-6 ptéridiones, la distance entre ces deux CH_3 restait voisine de 14 Hz quel que soit le substituant R de la ptéridione tandis que pour les phényl-7 ptéridiones cette même distance est de l'ordre de 10 Hz. Ces résultats ont été vérifiés chimiquement en préparant les ptéridiones par une autre méthode qui donne un seul isomère de façon sélective.

Les phényl-7 ptéridiones ont été obtenues à l'état pur, par condensation de la diméthyl-1.3 diamino-4.5 pyrimidine avec les cétones α-bromées. Cette réaction est sélective du fait que les deux groupements aminés ne possèdent pas la même réactivité ([2]), le groupement amino-5, le plus réactif, se condense avec la fonction bromure. Cette condensation se fait par l'intermédiaire de la dihydroptéridione correspondante qui n'a pu être purifiée du fait de son instabilité. Cette dihydroptéridione se présente à l'état visqueux et est colorée en rouge comme Pesson ([3]) l'avait déjà montré. La dihydroptéridione est oxydée en ptéridione correspondante par $FeCl_3$ en solution méthanolique.

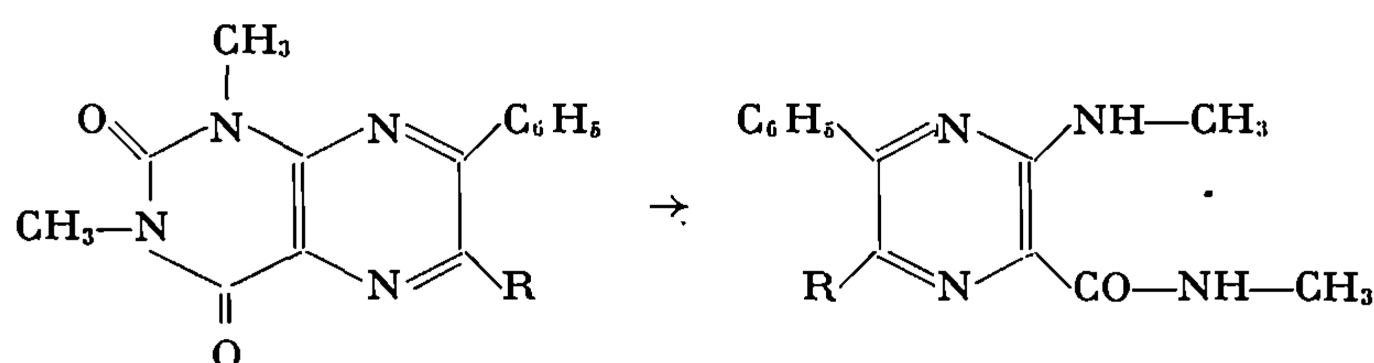


D'autre part, dans certains cas, la méthode de Timmis ([4]) donne des résultats intéressants mais cette préparation est loin d'être générale, elle

permet cependant d'obtenir de façon non ambiguë les phényl-6 méthyl-7 et phényl-7 méthyl-6 ptéridiones avec des rendements ne dépassant pas 25 % à partir de l'amino-4 nitroso-5 diméthyl-1.3 uracile et d'une monocétone.



La coupure alcaline des ptéridiones conduit aux méthylcarboxamide-2 méthylamino-3 pyrazines substituées par un groupement phényle en 5 ou en 6. Ces composés aident largement à l'identification des ptéridiones de départ car leurs spectres ultraviolets et R. M. N. sont différents pour les deux isomères.



α. *Spectres ultraviolets.* — Les phényl-5 pyrazines présentent deux bandes à 266 mμ (ε environ 19 000) et à 385 mμ (ε environ 9 500). Les phényl-6 pyrazines absorbent à 279-271 mμ (ε environ 20 000 à 15 000) et à 376 mμ (ε environ 7 400 à 8 900).

β. *Spectres de R. M. N.* — Comme dans le cas des ptéridiones ce sont les CH_3 liés à l'azote qui présentent le plus d'intérêt. Ces CH_3 se présentent à l'état de doublets par couplage avec l'hydrogène porté par l'azote.

Dans toutes les phényl-6 pyrazines, ces doublets sont bien séparés l'un de l'autre tandis que pour les phényl-5 pyrazines les deux doublets se chevauchent.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) N. Vinot, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1104.
(2) W. Plfeiderer, *Angew. Chem.*, 75, 1963, p. 994.
(3) M. Pesson, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 963.
(4) G. M. Timmis, *Nature*, 164, 1949, p. 139.

(*Faculté des Sciences de Paris,*
Laboratoire de Chimie
organique structurale,
Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard*, 75-*Paris*, 5e.)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude magnétique et magnétooptique de quelques trichloromonoalcoxytitanes* $TiCl_3OR$. Note (*) de M. Robert Choukroun et Mme Danièle Gervais, transmise par M. Fernand Gallais.

La susceptibilité magnétique et la rotation magnétooptique du groupement $TiCl_3O$, de symétrie C_{3v}, des trichloromonoalcoxytitanes ont été déterminées expérimentalement et comparées aux valeurs que l'on peut calculer par additivité des modules des mêmes liaisons présentes dans des édifices de symétrie tétraédrique T_d.

Dans le cadre de l'étude que nous avons entreprise des composés covalents diamagnétiques présentant un effet Faraday négatif en région de transparence, après avoir examiné le comportement magnétique et magnétooptique des orthotitanates alcoyliques $Ti(OR)_4$ (1) et l'avoir comparé à celui de $TiCl_4$ [(2), (3)], il nous a paru intéressant d'aborder le problème des dérivés mixtes et, en particulier, celui des trichloromonoalcoxytitanes $TiCl_3OR$.

Nous avons ainsi préparé et étudié ceux de ces composés où R est le radical éthyle, *n*-propyle, *i*-propyle, *n*-butyle, *n*-amyle ou *i*-amyle.

En ce qui concerne le degré d'association de ces molécules, les résultats des mesures que nous avons effectuées par cryoscopie de solutions benzéniques sont rapportés dans le tableau I et rapprochés des données de la bibliographie. On peut voir que dans toute la gamme de concentrations explorée (de 3 à 13 g de soluté pour 100 g de solvant), ces molécules se trouvent sous forme monomère à concurrence d'environ 80 %, quelle que soit la nature du radical R.

TABLEAU I.

Composé $TiCl_3OR$.	Concentration (g/100 g).	M_{exp}.	M_{calc}.	Bibliographie.
R = Éthyle	$1,8_0$–$10,8_0$	220–250	199	275 ± 30 (4)
n-propyle	$1,2_2$– $8,2_5$	230–260	213	–
n-butyle	$5,1_5$–$12,5_0$	280–300	227	Monomère (5)
n-amyle	$3,2_5$–$13,5_0$	290–300	241	–
i-amyle	$1,1_5$– $9,8_5$	290–310	241	–

Susceptibilités magnétiques. — Les mesures ont été effectuées au moyen de l'appareillage dont dispose le laboratoire (6) en opérant, soit sur des solutions benzéniques, soit sur des échantillons microcristallins broyés; dans les deux cas, la précision est de l'ordre de 3 %.

Les susceptibilités magnétiques molaires χ_M ainsi obtenues, exprimées en u. é. m. C. G. S., sont rassemblées dans le tableau II. Si l'on soustrait de ces valeurs la susceptibilité due à O/2 — R ([7]), on fait apparaître χ_{TiCl_3O}, module propre à l'ensemble des liaisons issues du titane, c'est-à-dire à trois liaisons titane-chlore et à une liaison titane-oxygène.

TABLEAU II.

Composés $TiCl_3OR$.	$10^6 \chi_M$.	$10^6 \chi_{OR}$.	$10^6 \chi_{TiCl_3O}$.
R = Éthyle	—62	—28	—34
n-propyle	—71	—40	—31
i-propyle	—71	—42	—29
n-butyle	—81	—51	—30
n-amyle	—93	—63	—30
i-amyle	—92	—62	—30
		Moyenne $(\chi_{TiCl_3O})_{exp}$	—30,5

On voit que la valeur moyenne, déterminée expérimentalement, de ce module $(\chi_{TiCl_3O})_{exp}$ est $-30,5.10^{-6}$ u. é. m. C. G. S. Or, dans l'édifice tétraédrique $TiCl_4$, dont la susceptibilité molaire χ_M est $-40,4.10^{-6}$ ([3]), on peut attribuer à chacune des liaisons titane-chlore le module $\chi_{TiCl} = -10,1.10^{-6}$.

De même, dans l'édifice tétraédrique des orthotitanates alcoyliques monomères où la susceptibilité du groupement titanate est $\chi_{TiO_4} = +6.10^{-6}$ ([1]), on peut attribuer à chacune des liaisons titane-oxygène le module $\chi_{TiO} = +1,5.10^{-6}$.

Par additivité de ces modules de liaisons, on obtient pour χ_{TiCl_3O} une valeur calculée :

$$(\chi_{TiCl_3O})_{calc} = 3\chi_{TiCl} + \chi_{TiO} = (-30,3 + 1,5).10^{-6} \simeq -29.10^{-6}.$$

L'écart entre le résultat de ce calcul et le résultat des mesures est faible et du même ordre de grandeur que l'imprécision expérimentale; ce qui permet d'affirmer qu'au moins en première approximation la susceptibilité magnétique de ces composés n'est pas sensible aux modifications que subissent les caractéristiques électroniques des liaisons Ti—Cl et Ti—O suivant la nature de la molécule à laquelle elles appartiennent.

Il s'ensuit également que le paramagnétisme de Van Vleck des liaisons Ti—Cl du tétrachlorure de titane ([3]) et des liaisons Ti—O des orthotitanates ([1]) se retrouve dans le groupement $TiCl_3O$ des trichloromonoalcoxytitanes.

ROTATIONS MAGNÉTOOPTIQUES. — Les mesures ont été effectuées au moyen de l'appareillage dont dispose le laboratoire ([8]) en opérant à la température de 20°C, sur des solutions benzéniques de concentration comprise entre 10 et 35 g de soluté pour 100 ml de solution.

Les constantes magnétooptiques molaires ρ_M ainsi obtenues pour $\lambda = 578$ nm et exprimées en microradians sont rassemblées dans le tableau III. Si l'on soustrait de ces valeurs la rotation due à O/2 — R [9], on fait apparaître ρ_{TiCl_3O}, module propre à l'ensemble des liaisons issues du titane.

TABLEAU III.

Composés $TiCl_3OR$.	ρ_M.	ρ_{OR}.	ρ_{TiCl_3O}.
R = Éthyle	—154	170	—324
n-propyle	—120	242	—362
n-butyle	— 43	313	—356
n-amyle	+ 57	389	—332
i-amyle	+ 66	397	—331
Valeur moyenne $(\rho_{TiCl_3O})_{exp}$			—341

Par un calcul identique à celui concernant la susceptibilité magnétique, on peut comparer la valeur expérimentale moyenne de ce module $(\rho_{TiCl_3O})_{exp} = -341$ μrd avec la valeur calculée, déduite des pouvoirs rotatoires magnétiques de $TiCl_4$ (— 532 μrd) [10] et du groupement TiO_4 des titanates monomères (— 216 μrd) [1] :

$$(\rho_{TiCl_3O})_{calc} = -399 - 54 = -453 \ \mu\text{rd}.$$

On voit ainsi apparaître que le module expérimental est, en valeur algébrique, supérieur de 112 μrd au module calculé. Pour interpréter ce résultat, parmi les facteurs qui peuvent influer sur les rotations magnétooptiques, nous écarterons tout d'abord le facteur purement géométrique, lié à l'état d'hybridation de l'atome central, qui est tout à fait semblable dans toutes les molécules comparées [11] et nous envisagerons les facteurs de nature électronique.

En ce qui concerne le caractère ionique partiel I des liaisons, le calcul peut être mené par la méthode d'itération de Gallais et coll. [12]; en utilisant les électronégativités de Little et Jones [13], nous trouvons que le caractère I des liaisons Ti—Cl n'est pratiquement pas modifié : 27,5 % dans $TiCl_4$ et 27 % dans $TiCl_3OR$ et que celui des liaisons Ti—O ne varie que de 46 % dans $Ti(OR)_4$ à 48,5 % dans $TiCl_3OR$. Si, de plus, on tient compte de ce que la charge formelle σ qui apparaît ainsi sur le titane est certainement atténuée par la rétrocoordination des doublets des ligands vers les orbitales *d* vacantes du titane, on est amené à penser que les variations de caractère ionique partiel des liaisons doivent être, en réalité, encore plus faibles que celles que nous avons obtenues par ce calcul et ne peuvent suffire à expliquer une variation aussi nette de leur module magnétooptique.

Par contre, la modification de la microsymétrie de l'environnement de l'atome de titane peut jouer un rôle important par suite des levées de

dégénérescence des niveaux orbitaux moléculaires qui accompagnent la distorsion du tétraèdre qui passe du groupe T_d au groupe C_{3v}, levées de dégénérescence analogues à celles envisagées par Dijkgraaf ([14]) dans la comparaison des structures électroniques de $TiCl_4$ et de $VOCl_3$. La présence de deux niveaux voisins ainsi apparus, s'ils sont reliés par un moment magnétique de transition non nul, pourrait entraîner l'apparition d'un terme B de la formule de Serber [([15]), ([10])] s'ajoutant aux termes A qui sont prépondérants dans les édifices de symétrie T_d, tels que $TiCl_4$ et le groupement TiO_4 ([2]).

La comparaison du comportement magnétooptique de $TiCl_3OR$ et de $VOCl_3$ et, surtout, l'étude de leur dispersion rotatoire magnétique, dans un domaine de longueurs d'onde comprenant la région d'absorption, permettra d'éprouver la valeur de cette hypothèse.

PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION. — Les trichloromonoalcoxytitanes ont été préparés par la méthode de Bradley ([4]), purifiés par cristallisation fractionnée dans le tétrachlorure de carbone et manipulés sous atmosphère d'argon convenablement desséché.

L'analyse qui a porté sur le titane, le chlore, le carbone et l'hydrogène, a conduit à des résultats dont l'écart avec les valeurs théoriques n'excède pas 1 %.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) D. GERVAIS, R. CHOUKROUN, J. F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 649.

(2) D. GERVAIS et R. CHOUKROUN, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 1078.

(3) D. GERVAIS, M. BASSO-BERT, R. CHOUKROUN, J. F. LABARRE et F. GALLAIS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 257.

(4) D. C. BRADLEY, D. C. HANCOCK et W. WARDLAW, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 2773.

(5) R. L. MARTIN et G. WINTER, *J. Chem. Soc.*, 1961, p. 2947.

(6) J. F. LABARRE, *Ann. Chim.*, 8, 1963, p. 45.

(7) P. PASCAL, F. GALLAIS et J. F. LABARRE, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 335.

(8) J. P. LAURENT, *Ann. Chim.*, 6, 1961, p. 677.

(9) F. GALLAIS et D. VOIGT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 70.

(10) R. DE MALLEMANN et F. SUHNER, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 546.

(11) C. DIJKGRAAF et J. P. G. ROUSSEAU, *Spectrochim. Acta*, 24.A, 1968, p. 1213.

(12) F. GALLAIS, D. VOIGT et J. F. LABARRE. *J. Chim. Phys.*, 1965, p. 761.

(13) E. LITTLE Jr et M. JONES, *J. Chem. Ed.*, 37, 1960, p. 231.

(14) C. DIJKGRAAF, *Spectrochim. Acta*, 21, 1965, p. 1419.

(15) R. SERBER, *Phys. Rev.*, 41, 1932, p. 489.

(16) A. D. BUCKINGHAM et P. J. STEPHENS, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 17, 1966, p. 399.

(*Département de Chimie inorganique,*
38, rue des Trente-Six-Ponts,
31-Toulouse, Haute-Garonne.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Électrolyse du chlorure de fer en milieu aqueux.* Note (*) de M. **Mario Nardin**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le chlorure de fer est couramment électrolysé pour obtenir du fer pur. Nous proposons dans cette Note un mécanisme d'électrolyse des chlorures ferrique et ferreux. Il est basé sur la réaction d'oxydoréduction du fer et sur la diffusion de Fe^{+++} du compartiment anodique au compartiment cathodique suivie de la précipitation d'un oxyde hydraté de fer.

L'électrolyse du chlorure ferreux a été appliquée depuis longtemps au Laboratoire de Vitry pour l'obtention du fer pur [(1), (2)], cependant, le mécanisme de l'électrolyse n'a pas été explicité. L'utilisation du chlorure ferrique n'a pas été étudiée, soit qu'il s'agisse de trouver les conditions d'obtention d'un dépôt métallique, soit en vue de déterminer le mécanisme d'électrolyse.

La solution de chlorure ferreux est obtenue par attaque chimique du métal avec une solution d'acide chlorhydrique. La solution de chlorure ferrique est obtenue par dissolution du chlorure ferrique anhydre commercial dans une solution d'acide chlorhydrique.

Nous avons effectué l'électrolyse dans des bacs en verre « pyrex » avec une anode de platine pur et une cathode de fer pur écroui. Nous avons utilisé deux bacs de dimensions de 1 000 et 450 ml. Le compartiment cathodique placé à l'intérieur du bac possède deux parois en verre fritté. Il a le même volume que le compartiment anodique.

On définit le rendement cathodique comme le rapport de la quantité de métal déposé sur la cathode à la quantité de métal calculée d'après la loi de Faraday. La figure 1 représente le rendement cathodique en fonction de la densité de courant pour différentes acidités d'une solution de chlorure à 125 mg Fe/ml environ à la température de 45°C. L'acidité de la solution en normalité, est déterminée par dosage acidimétrique, le pH est mesuré par la méthode électrométrique avec une électrode au calomel saturé.

Le rendement cathodique diminue quand l'acidité augmente jusqu'à ce qu'il soit impossible d'obtenir un dépôt métallique sur la cathode, raison pour laquelle on travaille d'habitude à des acidités de l'ordre de pH 1 à 2,5 [(1), (2), (3)]. La variation observée du rendement cathodique avec l'acidité et la densité de courant est en accord avec les résultats obtenus avec les chlorures d'autres métaux [(4), (5)].

Pendant l'électrolyse, on observe la formation d'un précipité dans le compartiment cathodique qui s'accroît au fur et à mesure que l'électrolyse se poursuit.

Des mesures systématiques montrent que, en milieu acide chlorhydrique, Fe^{2+} précipite sous la forme $Fe(OH)_2$ à pH 4,4 et Fe^{+++} à pH 10. Or, le pH varie très peu pendant l'électrolyse.

Pour élucider le mécanisme de la précipitation dans le compartiment cathodique, nous avons mesuré la variation des concentrations du Fe^{++} et du Fe^{+++} dans les compartiments anodique et cathodique en fonction de la quantité d'électricité qui a traversé la solution exprimée en ampère-heures (*fig.* 2).

Dans le compartiment anodique, le fer est oxydé et il passe intégralement de Fe^{++} à Fe^{+++}. Cette oxydation est due au chlore qui se dégage à l'anode.

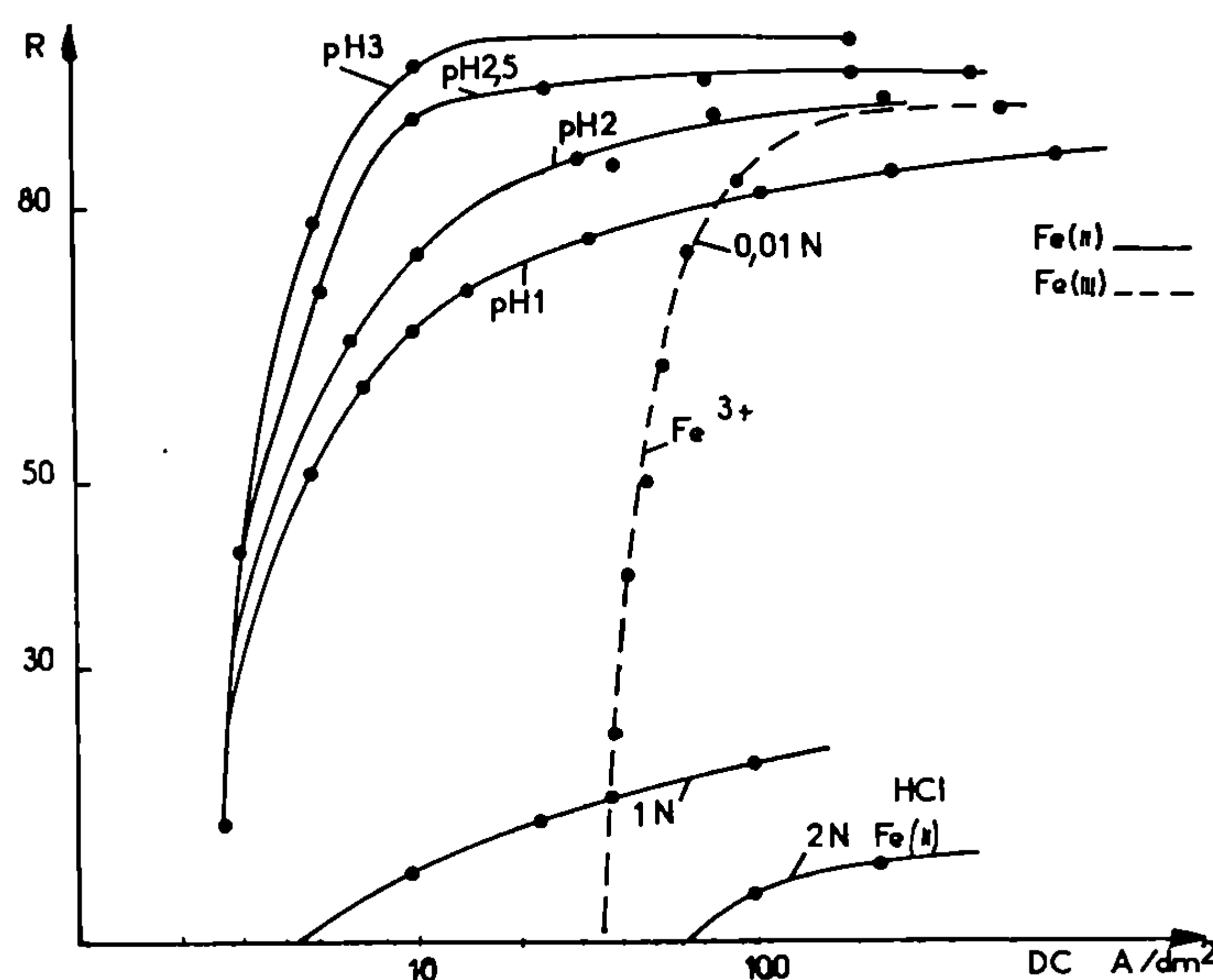


Fig. 1. — Électrolyse de solutions de chlorure ferreux et ferrique.
Variation du rendement cathodique en fonction de la densité de courant et de l'acidité.

Le Fe^{++} du compartiment cathodique est déposé sur la cathode. Le compartiment cathodique reste à une concentration en fer inférieure à celle du compartiment anodique. L'équilibre tend à se réaliser par diffusion de Fe^{+++} à travers les parois en verre fritté. Quand la concentration en Fe^{+++} dans le compartiment cathodique atteint 12 mg Fe^{+++}/ml environ, la précipitation se produit et la concentration en Fe^{+++} diminue jusqu'à 4-6 mg/ml.

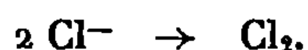
Les analyses du précipité montrent qu'il s'agit d'un hydroxyde de Fe^{++} et Fe^{+++}. D'après ces résultats, nous pensons que le mécanisme d'électrolyse du chlorure ferreux est le suivant à la cathode :



$$Fe^{++} + 2e \rightarrow Fe^{0}; \qquad 2\,H^{+} + 2e \rightarrow H + H.$$

Notons qu'il s'agit d'hydrogène à l'état atomique. Une partie se dissout dans le métal cathodique, l'autre se recombine en molécules gazeuses et se dégage.

A l'anode, nous pensons que le mécanisme d'électrolyse est le suivant :



$$2\,Cl^{-} \rightarrow Cl_2.$$

Une partie du chlore se dégage à l'état gazeux et une autre partie oxyde le Fe^{++} en Fe^{+++}. Après l'épuisement du Fe^{++} le dégagement anodique du chlore atteint un rendement de 95 %.

Le passage par diffusion du Fe^{+++} du compartiment anodique dans le compartiment cathodique entraîne un excès des charges cationiques de l'ensemble des ions fer par rapport aux ions Cl^-. Les cations fer trouvent alors les anions OH^- de l'eau et l'hydroxyde $Fe(OH)_2$ étant très peu soluble,

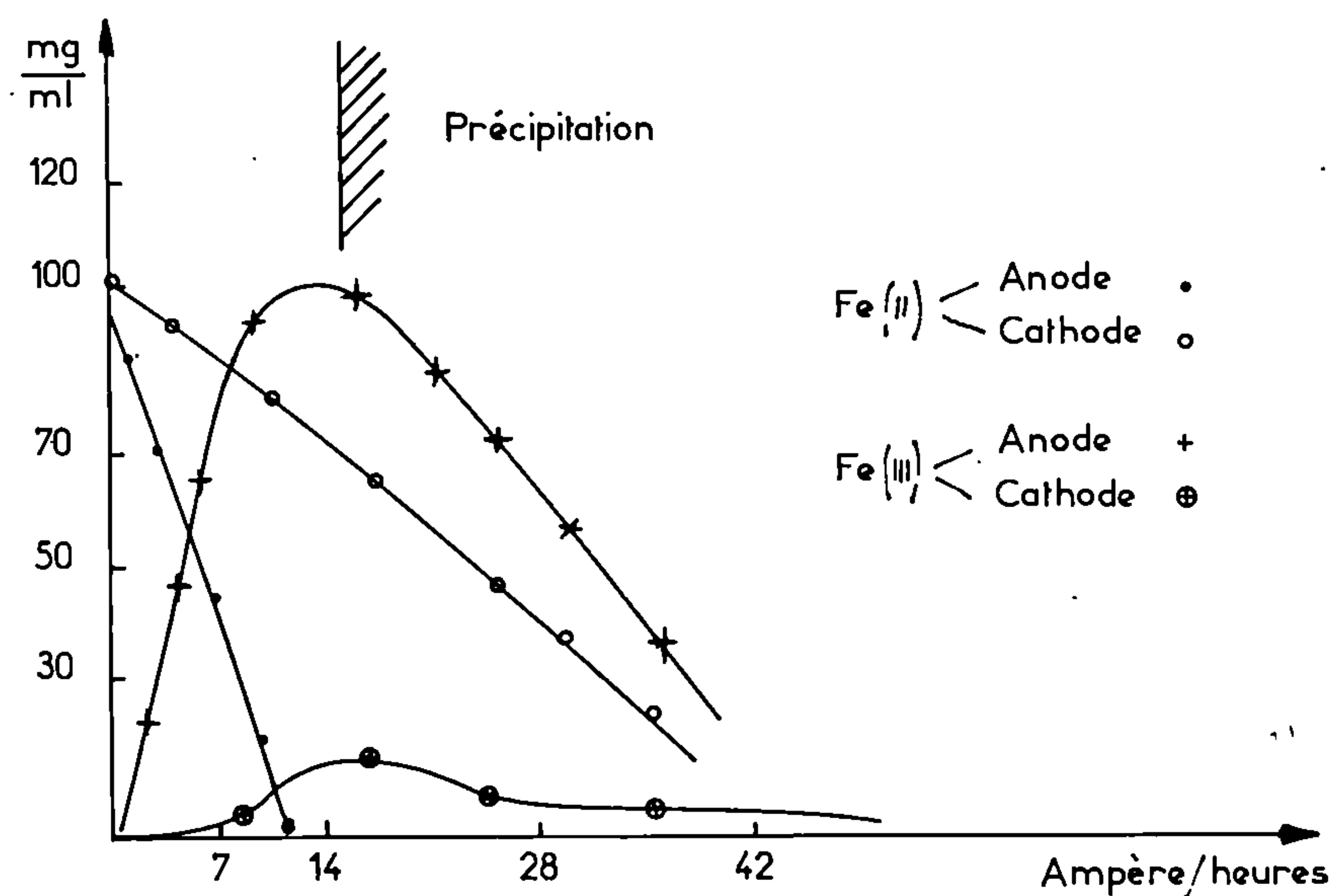


Fig. 2. — Électrolyse d'une solution de chlorure ferreux.
Variation de la concentration de Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction de la quantité d'électricité.

précipite. Le début de cette précipitation est marqué par un maximum de la teneur en Fe^{+++} dans le compartiment cathodique (*fig.* 2).

Nous avons préparé une solution de chlorure ferrique à une concentration de 120 mg Fe/ml, son acidité est de 0,01 N en HCl et elle est exempte de Fe^{++}.

Cette solution est électrolysée à une densité de courant inférieure à 40 A/dm^2 avec une anode de platine pur et une cathode de fer. On constate une dissolution de la cathode par oxydation. La réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} par le fer métallique se réalise sans courant électrique ([3]), mais sous courant, la réduction est accélérée. Pour des densités de courant supérieures à 40 A/dm^2, nous avons obtenu un dépôt métallique sur la cathode et nous représentons sur la figure 1, en traits discontinus, la variation du rendement cathodique en fonction de la densité de courant. Les mesures ont été effectuées pour 1 A/h, sur des solutions fraîches.

Pendant l'électrolyse de la solution de Fe^{3+}, nous avons observé dès les premiers instants, la formation de Fe^{2+} dans le compartiment cathodique et la figure 3 représente la variation du Fe^{2+} en fonction de la quantité

d'électricité qui a traversé la solution exprimée en ampère-heures. Quand tout Fe^{3+} est transformé en Fe^{2+}, nous sommes ramené au cas précédent. Le phénomène de précipitation se produit dans les mêmes conditions (*fig.* 3).

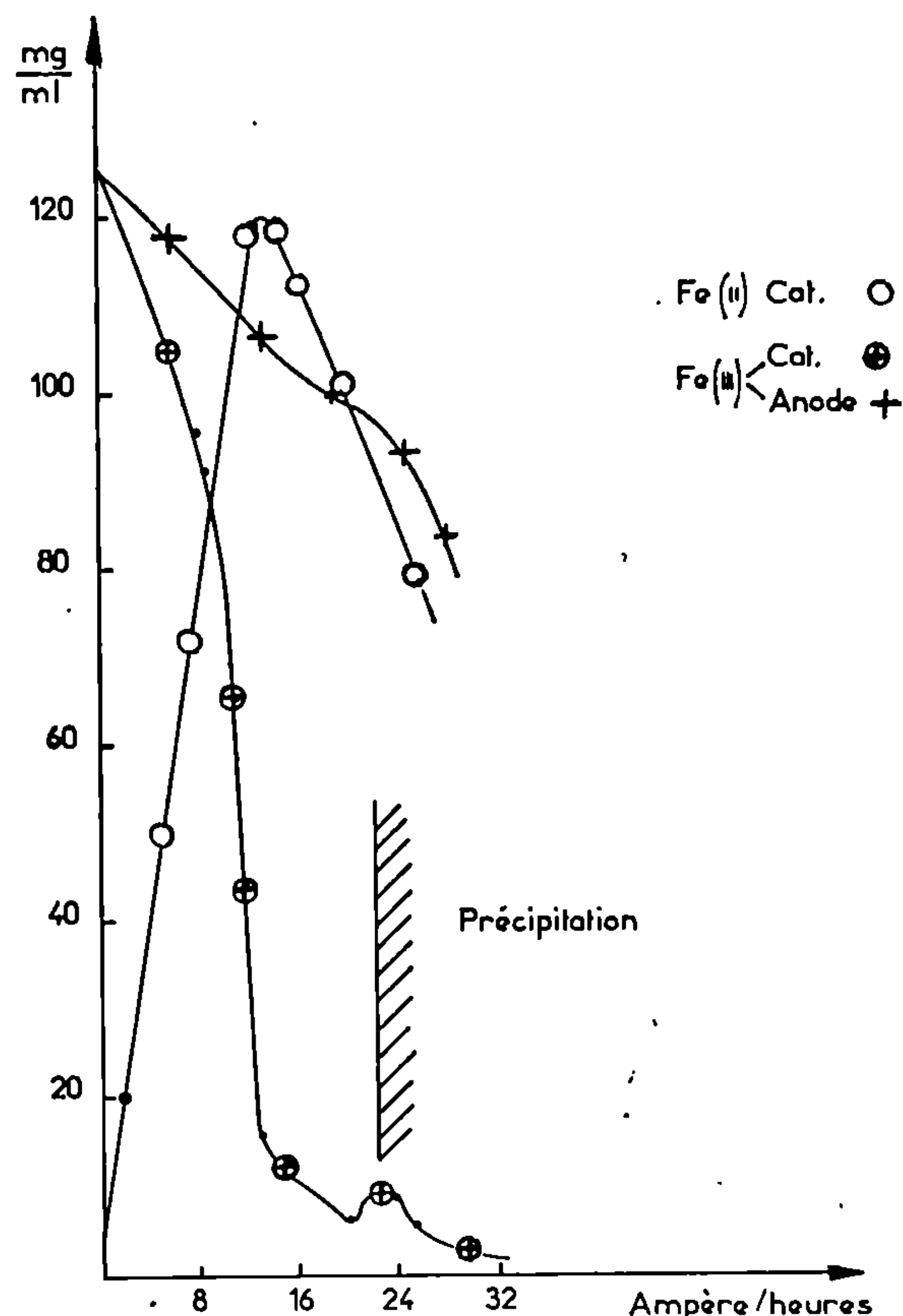


Fig. 3. — Électrolyse d'une solution de chlorure ferrique.
Variation de la concentration de Fe^{2+} et Fe^{3+} en fonction de la quantité d'électricité.

Pour électrolyser une solution de $FeCl_3$, il y a donc deux possibilités :

1° travailler à des densités de courant faibles $\sim$ 15 A/dm², avec consommation d'une partie de la cathode pour réduire le Fe^{3+} en Fe^{2+} et ensuite déposer le fer bivalent sur la cathode;

2° travailler à de fortes densités de courant pour déposer le fer sans consommer la cathode.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) J. Talbot, Ph. Albert, M. Caron et G. Chaudron, *Rev. Mét.*, 50, 1953, p. 817.
(2) J. Talbot, *Thèse*, Paris, 1955, et *Publ. I.R.S.I.D.*, série A, avril 1956.
(3) G. A. Moore, *J. Metals Trans. A.I.M.E.*, 1953, p. 1443.
(4) W. A. Wesley et J. W. Carey, *Trans. El. Chem. Soc.*, 1939, p. 209.
(5) S. Sundararajan et T. R. Bhat, *J. Less Comm. Metals*, 11, 1966, p. 360.

(*Centre d'Études de Chimie métallurgique,*
15, *rue Georges-Urbain,*
94-*Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.*)

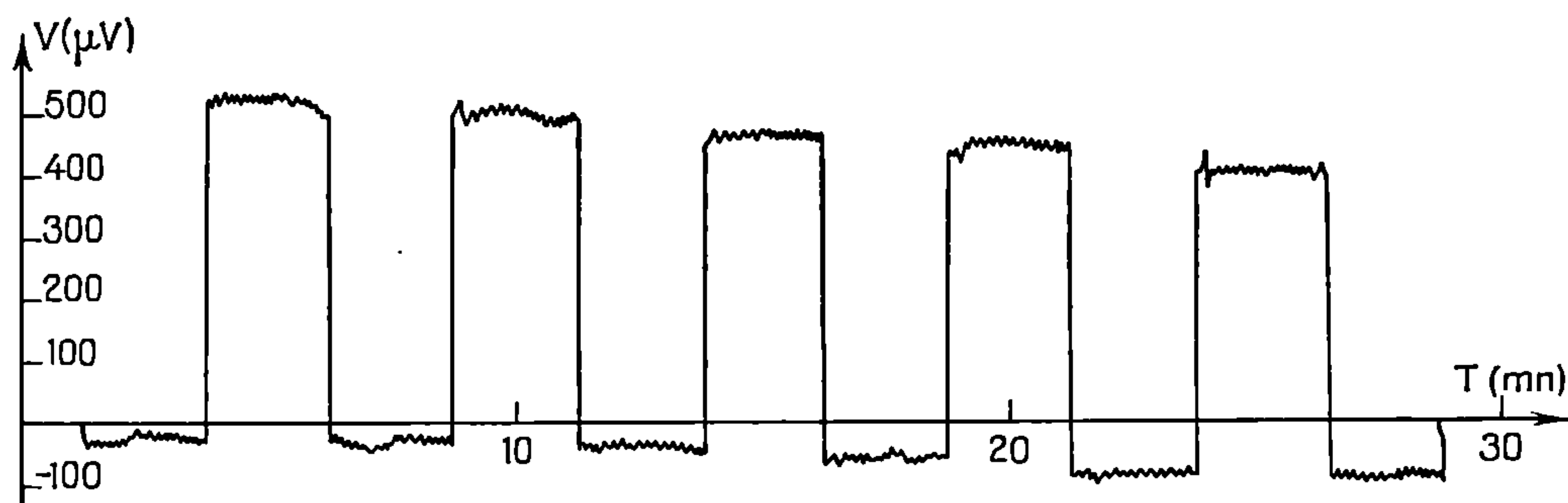
ÉLECTROCHIMIE. — *Préparation d'électrodes stables pour mesures de potentiels dans l'eau de mer.* Note (*) de M. **Jacques Keraudy**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparation et essais d'électrodes d'argent chloruré en forme de pastilles protégées du contact direct avec l'eau de mer par un gel saturé de NaCl maintenu en place par un disque de verre fritté.

Dans les mesures de tension dans un électrolyte, l'une des principales difficultés expérimentales est liée au fait que l'on doit mesurer la tension étudiée à l'aide d'électrodes métalliques. Or, dès qu'un corps métallique plonge dans un électrolyte et qu'il y a une dissymétrie quelconque, soit dans le métal, soit dans l'électrolyte, il apparaît une différence de potentiel et l'on a une pile masquant en partie la tension due au phénomène observé. Ainsi, lors de mesures de conductivité d'eau de mer, on peut obtenir des tensions de l'ordre de 1 à 5 mV selon les conditions, tandis que la tension parasite due à la pile constituée par les deux électrodes de même métal et l'électrolyte, par exemple deux électrodes d'argent poli plongeant dans de l'eau de mer, peut varier continuellement et de façon irrégulière de 1 à 15 mV en moins d'une demi-heure pour une paire d'électrodes. Le problème consiste donc à réduire le plus possible cette tension parasite du contact métal-électrolyte dont les origines sont diverses.

Origines de la tension parasite. — D'abord il est impossible d'avoir deux électrodes dont les surfaces sont physiquement identiques; nous minimisons cet effet en prenant des électrodes le mieux poli possible et de grande surface. Les causes de variations chimiques sont les plus nombreuses : température et salinité de la solution autour de chacune des électrodes; ces deux causes sont rendues faibles dans nos mesures parce que nous utilisons généralement deux électrodes seulement distantes de 2 à 3 cm et travaillons en laboratoire à température constante. La cause principale de variation irrégulière de la tension parasite est le fait connu depuis longtemps que le potentiel d'une électrode immergée dans une solution se trouve modifié par le mouvement relatif du métal et de l'électrolyte. On explique ce phénomène par l'adsorption des molécules non dissociées du solvant polaire, i. e. dans nos expériences des dipôles de l'eau sur le métal des électrodes en couches orientées de nombre et de densité variable. La zone de passage métal-électrolyte se conduit comme un condensateur qui est le siège d'un régime de charges et de décharges exponentielles irrégulières [1]. L'essentiel pour maintenir cette tension parasite approximativement constante pendant une série de mesures est d'éviter le contact direct métal-électrolyte en enrobant l'électrode.

Construction d'électrodes. — On part d'électrodes de type dit « impolarisable » constituées par un métal baignant dans une solution de son sel; pour les mesures en mer on utilise les électrodes Ag/AgCl. C'est cette âme d'argent chloruré qu'il faut protéger du contact direct avec l'eau de mer. Les principaux essais de ce genre sont dus à Y. Nagata (2) et J. Meunier (3) qui ont utilisé des fils d'argent. Nous avons réalisé nos électrodes avec des disques d'argent ayant 5 ou 11,5 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur. Nous ne décrirons que les plus grandes donnant une plus faible résistance inter-électrodes et permettant l'utilisation



Chaque palier inférieur correspond à la tension parasite inter-électrodes. Les paliers supérieurs se rapportent à des mesures de conductivité.

d'enregistreurs potentiométriques. L'un des côtés de la pastille d'argent est percé et taraudé pour recevoir une tige filetée en laiton. L'autre face de la pastille subit les traitements suivants. Elle est d'abord polie jusqu'à disparition des stries avec des papiers abrasifs dont le grain est de plus en plus fin. Un lavage aux solvants organiques : acétone, alcool, permet d'extraire toute trace de graisse de la surface polie. L'électrode est alors recouverte de pâte d'oxyde d'argent et portée au four à 450°C environ jusqu'à obtention d'un dépôt d'argent divisé blanc. Il faut généralement recommencer le dépôt d'oxyde et le recuit une seconde fois pour obtenir un recouvrement complet du disque. On procède ensuite à la chloruration de ce dépôt en électrolysant pendant un quart d'heure une solution de chlorure de sodium de concentration N/10, la densité de courant étant de 1 mA/cm^2. A ce moment-là l'électrode Ag/AgCl est formée : une masse spongieuse de métal d'argent et de chlorure recouvre le disque. La tension entre deux telles électrodes est faible : 100 µV pendant les jours qui suivent immédiatement leur fabrication, mais au bout de 4 à 5 jours la tension s'élève jusqu'à environ 1 mV puis se stabilise entre 1,2 et 1,4 mV.

La pastille d'argent est placée dans un tube d'araldite, la paroi latérale et le côté du disque où est vissée la tige filetée sont auparavant recouverts d'un enduit isolant. Quant à la face chlorurée, elle est recouverte de gélatine saturée de NaCl de façon à remplir tout le tube d'araldite qui est fermé par une pastille de verre fritté de faible porosité. La présence du gel et du verre fritté a pour conséquence d'accroître l'impédance inter-électrodes; ainsi entre deux électrodes nues distantes de 25 mm la résistance est de 12 Ω tandis qu'avec la gaine de protection elle atteint de 120 à 160 Ω. Cette résistance déjà élevée est d'autant plus faible que la surface des électrodes est grande, ce qui nous a conduit à fabriquer des électrodes de dimensions relativement importantes.

Résultats et stabilité des électrodes. — Des études faites sur de nombreuses électrodes ainsi préparées ont permis de mettre en évidence deux paliers bien distincts de polarisation selon qu'il y ait ou non débit d'eau de mer.

Sans circulation la tension inter-électrodes est suffisamment faible : généralement aux environs de 100 à 150 μV; et ce qui est beaucoup plus important, pendant une expérience qui peut durer de 3 à 5 h, la dérive du potentiel est inférieure à 100 μV.

En dehors des mesures nous conservons nos électrodes dans l'eau de mer et nous les maintenons, soit court-circuitées, soit branchées sur des résistances de l'ordre de quelques milliers d'ohms. Comme l'a déjà signalé J. Meunier [3], le fait de court-circuiter deux électrodes cache un faux équilibre : un courant passe entre les électrodes jusqu'à disparition de leur polarisation, ensuite en les rebranchant aux bornes d'un appareil enregistreur la dissymétrie réapparaît. Mais nous constatons qu'elle reste sensiblement à la même valeur. Par contre, nous ne laissons jamais les électrodes, entre deux séries de mesure, en circuit ouvert parce que la dérive du potentiel atteint alors rapidement 1 mV; d'ailleurs après des mesures à l'aide d'un millivoltmètre à impédance d'entrée élevée (de l'ordre du mégohm ou plus) la tension parasite croît toujours.

Quand la tension parasite atteint 350-400 μV leur dérive ne cesse alors de croître. Nous procédons à la rechloruration des électrodes montées en parallèle dans la solution indiquée précédemment. Avant celle-ci nous avons souvent effectué une dépolarisation par courant alternatif de fréquence et d'intensité faibles (20 Hz environ et courant inférieur au milliampère) sans pouvoir affirmer que cette opération avait un effet durable.

Avec circulation d'eau de mer, la dérive du potentiel inter-électrodes devient beaucoup plus importante. Cependant, comme le montre la figure, elle reste assez lente pour pouvoir effectuer des mesures reproductibles : dérive de 50 μV par demi-heure.

L'amélioration de la stabilité des électrodes obtenue par le procédé décrit permet d'effectuer des mesures pendant une période suffisamment longue et devrait ainsi rendre ces électrodes utilisables pour des expériences *in situ.*

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) J.-P. Baratange et F. J. Taboury, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 1189.
(2) Y. Nagata, *J. Oceanogr. Soc. Japan*, 20, n° 2, 1964, p. 21-30.
(3) J. Meunier, *Bull. Inst. Océanogr. Monaco*, 1339, 1965, p. 4-24.

(*Laboratoire de Physique des Fluides.*
Faculté des Sciences,
avenue Le Gorgeu,
29 - *Brest, Finistère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur une méthode d'analyse des résultats de la cinétique électrochimique avec transfert de masse.* Note (*) de Mme **Catherine Breillat**, MM. **Francis Roger** et **Michel-Louis Bernard**, présentée par M. Paul Laffitte.

Dans une Note récente, M.-L. Bernard (1) a proposé une formulation générale des réactions hétérogènes avec transfert de masse pouvant s'appliquer à des réactions de nature électrochimique. On considère dans ce cas la réaction sur une électrode comme une réaction hétérogène où

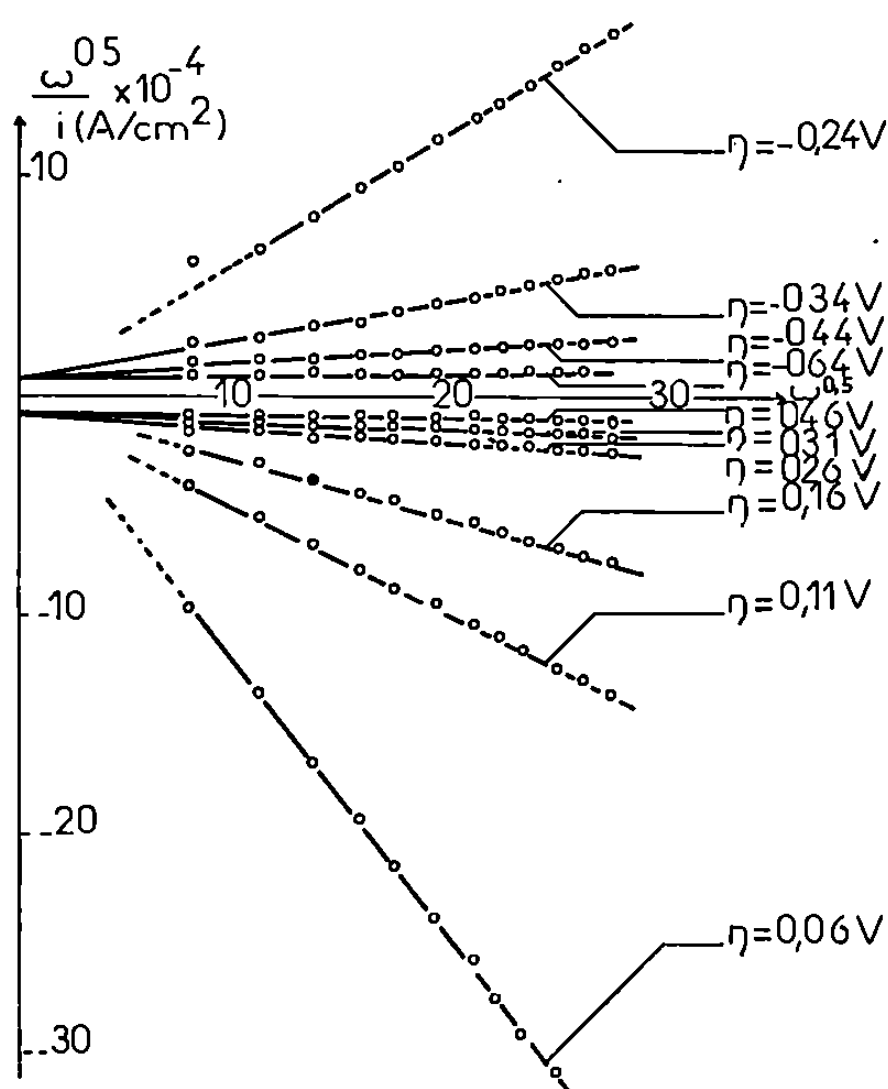


Fig. 1.

la réaction de surface (de nature électrochimique) est couplée au transfert de masse, en considérant le potentiel d'électrode comme une variable au même titre que la concentration ou les caractéristiques de l'écoulement.

Si l'on considère un système redox ox + $ne \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}}$ red, on a avec les notations habituelles :

$$i = \frac{nFK[K_1(\text{ox})_0 - K_{-1}(\text{red})_0]\text{Re}^\gamma}{K_1 + K_{-1} + K\,\text{Re}^\gamma}, \tag{1}$$

qui se transforme en

$$(2)\qquad \frac{\mathrm{Re}^{\gamma}}{i} = \frac{K_1 + K_{-1}}{n\mathrm{FK}[K_1(\mathrm{ox})_0 - K_{-1}(\mathrm{red})_0]} + \frac{\mathrm{Re}^{\gamma}}{n\mathrm{F}[K_1(\mathrm{ox})_0 - K_{-1}(\mathrm{red})_0]}.$$

La représentation graphique de Re^{γ}/i en fonction de Re^{γ} doit être une droite.

Ce mode de représentation graphique a été appliqué [3] aux travaux de Galus et Adams [4] (*fig.* 1) sur le système red-ox Fe^{2+}/Fe^{3+}. Il vérifie,

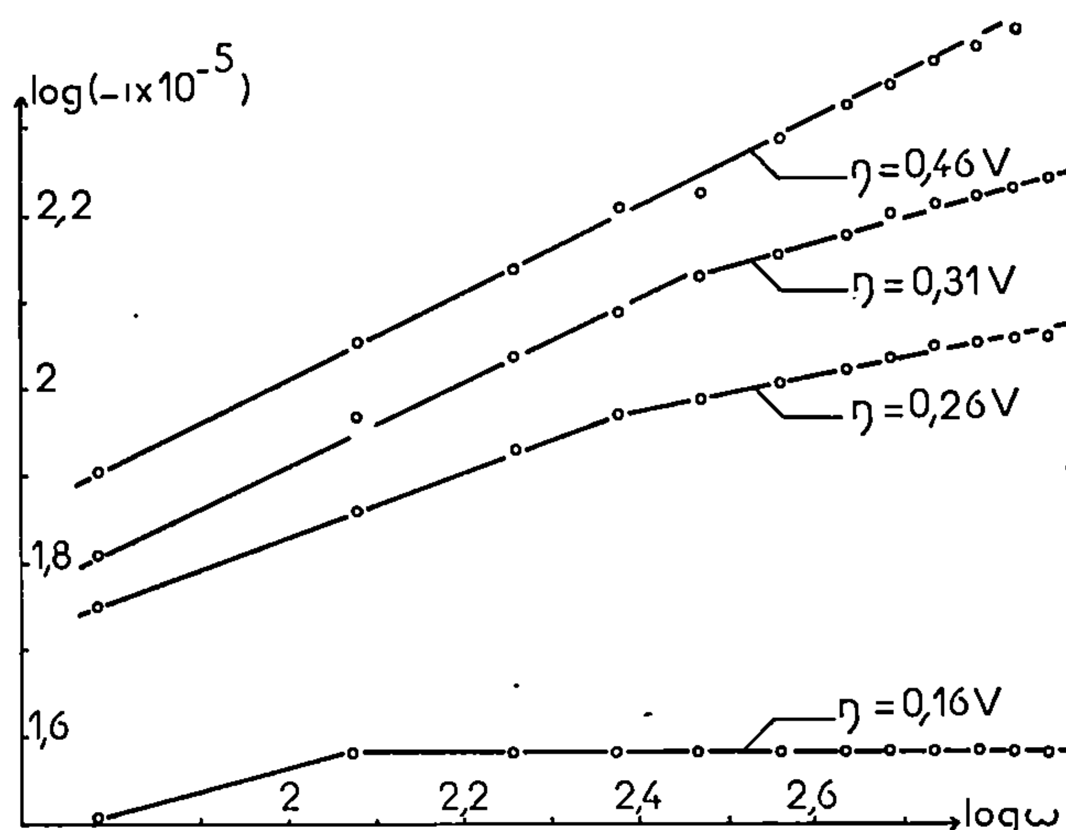


Fig. 2.

quelle que soit la surtension, la relation linéaire entre Re^{γ}/i et Re^{γ}. Le phénomène électrochimique dans son ensemble est ainsi représenté : régime diffusionnel, régime cinétique, régime mixte.

On peut ainsi fournir une explication aux résultats de certains auteurs exprimant les courants limites en fonction des puissances p de ω inférieures à celles proposées par Levich (0,5 en régime laminaire et 0,8-0,9 en régime turbulent). Ceci peut s'expliquer par l'existence d'un régime non purement diffusionnel.

En effet, lorsque dans l'expression (1), K_1 est de l'ordre de grandeur de $K\,\mathrm{Re}^{\gamma}$, on a l'approximation

$$(3)\qquad i \simeq n\mathrm{F}[K_1(\mathrm{ox})_0 - K_{-1}(\mathrm{red})_0]\left(\frac{K\,\mathrm{Re}_{\gamma}}{K_1 + K_{-1}}\right)^{\alpha}, \qquad \text{avec}\quad \gamma^{\alpha} = p.$$

Cette approximation a été appliquée aux travaux de Galus et Adams [4] (*fig.* 2) en régime laminaire. Les droites à différents potentiels $\log i = f(\log\omega)$ ont des pentes $p = \gamma\alpha$ permettant de distinguer les domaines

diffusionnel, cinétique et intermédiaire,

$p = 0{,}5$	$(\alpha = 1)$	(régime diffusionnel),
$p = 0$	$(\alpha = 0)$	(» cinétique),
$0 < p < 0{,}5$	$(0 < \alpha < 1)$	(« mixte).

La représentation $\omega^{0,8}/i = f(\omega^{0,8})$ rend compte également des résultats de Ferrett et Phillips (5) (*fig.* 3) qui proposaient comme relation empirique

$$i_1 \propto \omega^{0,64}.$$

Le changement de nature d'écoulement (laminaire ou turbulent) peut même être mis en évidence par cette représentation transformée. Ainsi

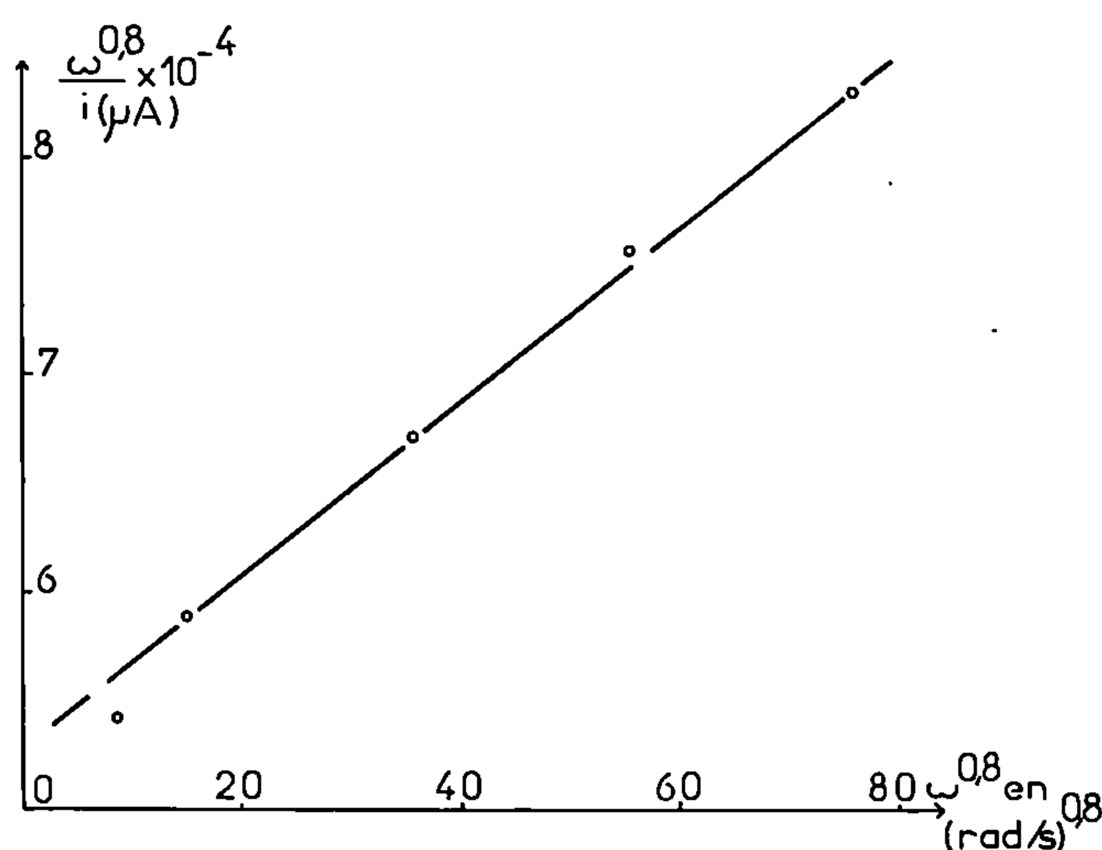


Fig. 3.

dans la réduction de l'oxygène sur électrode de cuivre amalgamé étudiée par Trümpler et Zeller (6) l'ensemble des résultats ne peut s'analyser par la même transformée (*fig.* 4). En effet, pour Re < 3 000 (régime turbulent), les points expérimentaux forment une droite dans la représentation $\mathrm{Re}^{0,5}/i = f(\mathrm{Re}^{0,5})$ et s'en écartent au-delà. Pour Re > 3 000 (régime turbulent), les points expérimentaux forment une droite dans la représentation $\mathrm{Re}^{0,8}/i = f(\mathrm{Re}^{0,8})$ mais s'en écartent en deçà. Conformément à ce que prévoit la théorie, les pentes des droites ont même valeur numérique.

En conclusion, cette méthode d'analyse des résultats de la cinétique électrochimique avec transfert de masse est avantageuse par la possibilité qu'elle offre de regrouper les résultats expérimentaux correspondant à différents contrôles possibles, d'atteindre avec plus de sûreté les

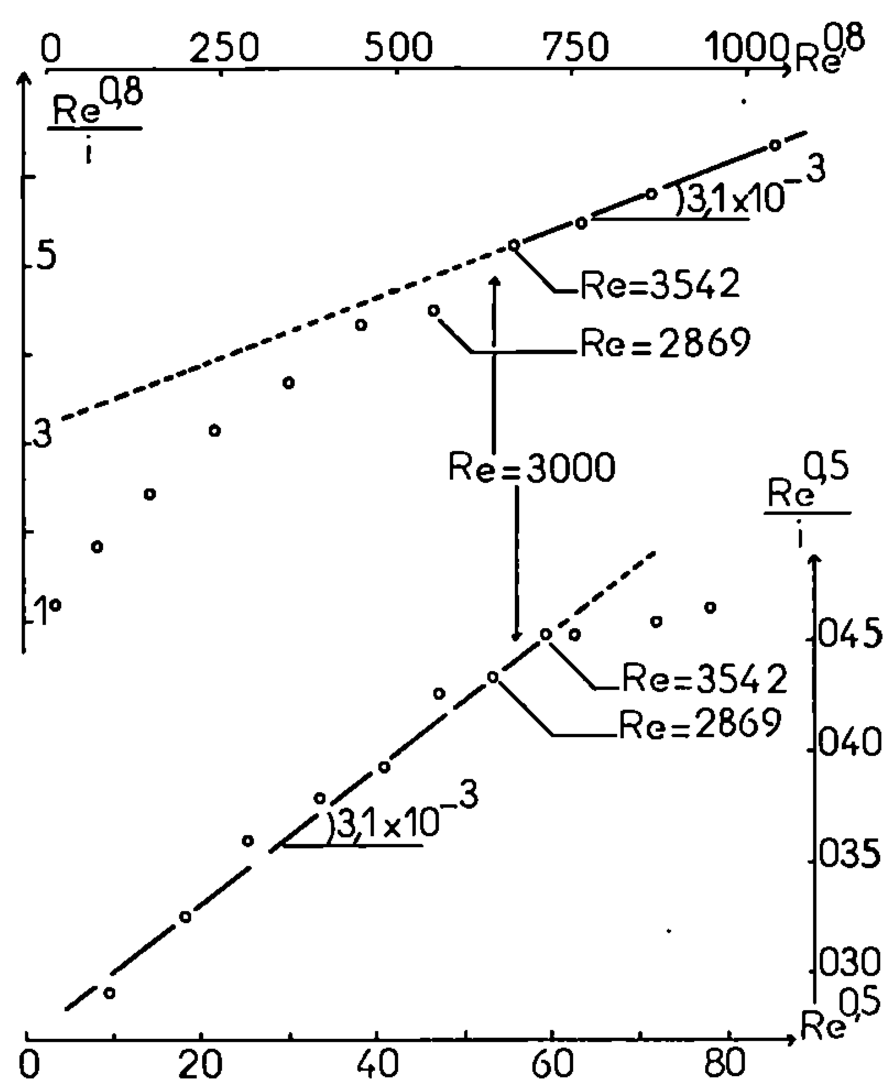


Fig. 4.

constantes cinétique ou diffusionnelle d'une réaction électrochimique, et inversement de préciser les caractéristiques d'un écoulement d'électrolyte.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) M.-L. BERNARD, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 8.
(2) V. G. LEVICH, *Physicochemical hydrodynamics*, Prentice Hall, 1962.
(3) M.-L. BERNARD, C. BREILLAT et F. ROGER, 20e *réunion C.I.T.C.E.*, Strasbourg, 1969.
(4) Z. GALUS et R. N. ADAMS, *J. Phys. Chim.*, 67, 1963, p. 866.
(5) D. J. FERRETT et C. S. G. PHILLIPS, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 390.
(6) G. TRÜMPLER et H. ZELLER, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 952.

(Laboratoire de Chimie Physique de la Combustion, E. R. A. du C. N. R. S. n° 160, 40, avenue du Recteur-Pineau, 86-Poitiers, Vienne.)

SPECTROCHIMIE. — *Systèmes de bandes floues de* SbBr *et* SbI. Note (*)
de MM. **Nejat Danon**, **André Chatalic**, **Pascal Deschamps** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Georges Champetier.

Deux systèmes de bandes, 2 260-2 425 Å et 2 350-2 510 Å, sont attribués aux transitions $^3\Pi - X\,^3\Sigma$ de SbBr et SbI. Les radicaux sont produits par photolyse-éclair des trihalogénures correspondants.

Les spectres d'absorption des monochlorures du Ve groupe B, à l'exception de celui de BiCl, ont été photographiés récemment après photolyse par éclair des trichlorures. Ils présentent tous le même aspect : un groupe de bandes diffuses, dégradées vers le violet, apparaît aux environs de 2 400 Å [(1) à (4)].

Pour les bromures et les iodures, les systèmes analogues ne semblent pas avoir été découverts. Seuls sont connus les radicaux NBr, SbBr, BiBr et BiI [(5) à (8)]; mais les transitions électroniques ne correspondent pas à celles des spectres diffus des monochlorures, sauf peut-être pour l'un des systèmes de BiBr trouvé en absorption (7). Il nous paraît donc intéressant d'analyser les spectres des radicaux produits par photodissociation des tribromures et des triiodures; nous commençons par ceux de l'antimoine.

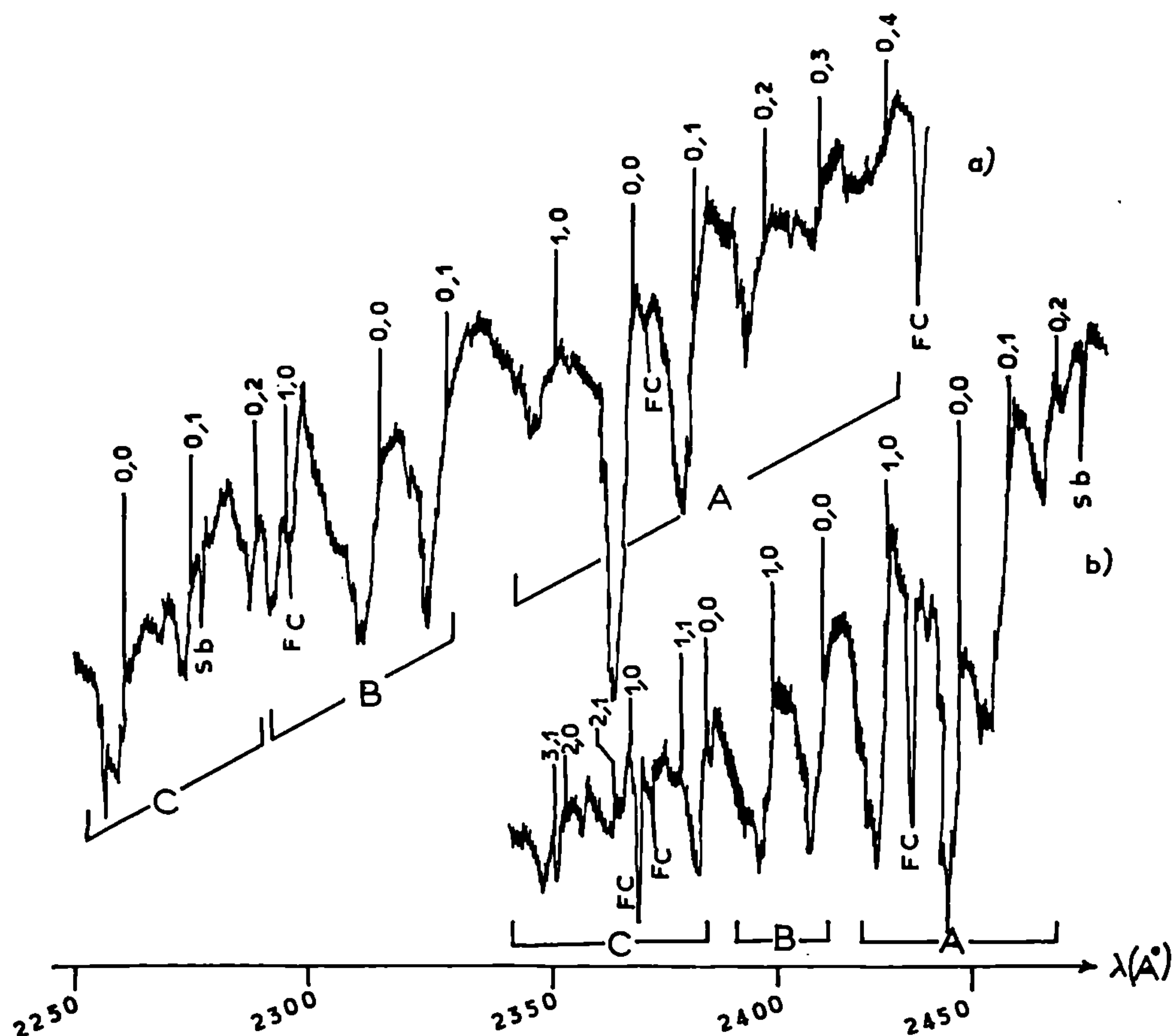
L'appareil est de conception classique. La chambre réactionnelle (longueur, 50 cm) et le tube photolytique (énergie dissipée, 1400 J) se trouvent à l'intérieur d'un four aux parois recouvertes de magnésie. Les vapeurs du trihalogénure, purifié par distillation sous vide, vont lentement se condenser à l'extérieur de l'enceinte du four; elles sont diluées par de l'hélium très pur. Les spectres sont pris sur plaques « Kodak » 103 O au moyen d'un spectrographe ayant une dispersion inverse de 3 Å/mm vers 2 500 Å; pourtant, en dessous de 2 300 Å pour le bromure et de 2 400 Å dans le cas de l'iodure, l'absorption par le trihalogénure non photolysé est telle que nous devons employer un spectrographe plus lumineux pour étudier ces régions (dispersion inverse, 7 Å/mm à 2 300 Å, plaque « Ilford » Q 2). Il n'en reste pas moins que pour percer les fonds continus des trihalogénures, nous répétons un grand nombre d'éclairs spectroscopiques pour une même pose.

Photolyse de $SbBr_3$. — Pour des températures voisines de 65°C [P_{SbBr_3} = 0,08 Torr (9)], un groupe de bandes diffuses, dégradées vers le violet, apparaît entre 2 260 et 2 425 Å; avec une pression d'hélium de 10 Torr, elles présentent une intensité maximale pour un délai voisin de 35 μs et persistent encore au bout de 300 μs (*fig. a*).

A partir de 100°C [P_{SbBr_3} = 1 mm Hg], nous commençons à observer le système D — X (2 850-2 910 Å) de Sb_2, dont l'intensité croît avec la pression du tribromure.

Photolyse de SbI_3. — Aucune donnée bibliographique ne mentionne les tensions de vapeur du triiodure, en dessous de son point de fusion. A la température des expériences (120°C), elle est sans doute voisine de 0,1 Torr.

Les spectres contiennent un groupe de bandes diffuses, dégradées vers le violet et comprises entre 2 350 et 2 510 Å; il est présent pour le plus



a. Bandes diffuses de SbBr;
b. Bandes diffuses de SbI;
FC, discontinuités de l'éclair spectroscopique.

court délai offert par l'appareil (1 μs), mais le meilleur résultat est obtenu pour un retard de 5 μs et 200 Torr d'hélium (*fig. b*). A faible pression du gaz rare (10 Torr), les bandes diffuses s'affaiblissent très rapidement, disparaissant au bout de 50 μs; elles restent visibles nettement plus longtemps à forte pression (500 Torr).

Les systèmes D — X(2 850-2 950 Å) et F — X(λ < 2 270 Å) de Sb_2 sont beaucoup plus intenses que dans le cas du bromure. Apparaissant déjà pour un retard de 1 μs, ils persistent jusqu'à 500 μs.

Analyses vibrationnelles. — Elles sont difficiles à cause du caractère diffus des bandes, qui entraîne dans les repérages des incertitudes de 5 cm^{-1} pour les cas les plus favorables et de 10 cm^{-1} dans les autres cas; d'autre part, des recouvrements de bandes se produisent parfois.

TABLEAU I.

Bandes floues de SbBr.

v', v''.	Sous-système A, ν (cm^{-1}).	$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	Sous-système B, ν (cm^{-1}).	$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	Sous-système C, ν (cm^{-1}).
1,0..........	(42 605)	1002	43 607	—	—
0,0..........	42 265	1004	43 269	951	44 220
0,1..........	41 999	1019	43 018	948	43 966
0,2..........	41 734	—	—	—	43 714
0,3..........	41 466				
0,4..........	(41 186)				

TABLEAU II.

Bandes floues de SbI.

v', v''.	Sous-système A, ν (cm^{-1}).	$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	Sous-système B, ν (cm^{-1}).	$\Delta\nu$ (cm^{-1}).	Sous-système C, ν (cm^{-1}).
3,1..........	—	—	—	—	42 538
2,1..........	—	—	—	—	42 274
2,0..........	—	—	—	—	42 475
1,1..........	—	—	—	—	42 006
1,0..........	41 113	545	41 658	548	42 206
0,0..........	40 869	542	41 411	531	41 942
0,1..........	40 676				
0,2..........	40 472				

Chaque système comporte trois groupes de bandes (tableaux I et II); les distances entre les bandes (0,0) étant très voisines et les fréquences vibrationnelles étant presque égales, il semble que ces groupes soient les trois composants d'un même système. Les constantes vibrationnelles sont alors :

$$(\mathrm{SbBr})\begin{cases}\omega'_e = 340\ \mathrm{cm}^{-1},\\ \omega''_e = 258\ \mathrm{cm}^{-1};\end{cases}\qquad (\mathrm{SbI})\begin{cases}\omega'_e = 254\ \mathrm{cm}^{-1},\\ \omega''_e = 202\ \mathrm{cm}^{-1}.\end{cases}$$

Par analogie avec les systèmes de bandes diffuses des monochlorures, il est raisonnable d'attribuer les nouveaux systèmes à SbBr et SbI. Ce seraient alors des transitions $^3\Pi - X\,^3\Sigma$.

Remarques. — 1. Pour SbCl, Basco et Yee ne trouvent qu'un seul groupe de bandes en opérant à la température ambiante [$P_{SbCl_3} \simeq 0{,}001$ Torr] ([4]); en recommençant leurs expériences pour des tensions de vapeur en trichlorure plus élevées, nous n'observons pas jusqu'à 2 070 Å, d'autres bandes susceptibles de faire intervenir les composants d'un éventuel état supérieur $^3\Pi$.

2. Nous déterminons une valeur de la fréquence vibrationnelle de l'état fondamental supérieure à celle déduite par Singh et Avasthi

(242 cm^{-1}) pour l'état inférieur d'autres transitions ([6]). Si le caractère diffus des bandes d'absorption provient de l'absence de minimum dans la courbe d'énergie potentielle de l'état supérieur, il est alors très possible que les ΔG observés soient plus grands que la valeur réelle de la fréquence vibrationnelle ([10]).

(*) Séance du 17 novembre 1969.

([1]) A. G. Briggs et R. G. W. Norrish, *Proc. Roy. Soc.*, 278 A, 1964, p. 27.
([2]) N. Basco et K. K. Yee, *Chem. Comm.*, 1967, p. 1146.
([3]) N. Basco et K. K. Yee, *Chem. Comm.*, 1967, p. 1255.
([4]) N. Basco et K. K. Yee, *Spectrosc. Lett.*, 1, 1968, p. 19.
([5]) E. R. V. Milton, H. B. Dunford et A. E. Douglas, *J. Chem. Phys.*, 35, 1961, p. 1202.
([6]) N. L. Singh et M. N. Avasthi, *Ind. J. pure appl. Phys.*, 1, 1963, p. 197.
([7]) P. K. Sur et K. Majumdar, *Proc. nat. Inst. Sci. India*, 20, 1954, p. 235.
([8]) S. P. Singh, *Ind. J. pure appl. Phys.*, 6, 1968, p. 445.
([9]) G. A. Gray et R. J. Sime, *J. Chem. Eng. Data*, 10, 1965, p. 176.
([10]) G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, D. Van Nostrand, New York, I, 1950, p. 435.

(*Laboratoire de Cinétique chimique,
Faculté des Sciences de Paris,
1, rue Guy-de-la-Brosse,
75-Paris, 5e
et E. R. A. au C. N. R. S.
no 24.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Coefficient de diffusion de l'hydrogène cathodique dans le fer de zone fondue et le fer Armco.* Note (*) de M. **Wladislav Raczynski** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a déterminé les conditions d'obtention de la valeur vraie du coefficient de diffusion de l'hydrogène dans le fer.

On trouve dans la bibliographie des valeurs du coefficient de diffusion de l'hydrogène D dans le fer et les aciers qui varient de $2,6.10^{-9}$ à $9,7.10^{-5}$ cm^2/s [(1) à (5)]. Le but de ce travail est de déterminer la valeur réelle du coefficient de diffusion de l'hydrogène en utilisant le fer pur dans lequel on ne forme pas de soufflures.

Nous avons réalisé des membranes de différentes épaisseurs recuites et refroidies lentement. L'appareil de diffusion a été décrit précédemment (6).

La valeur de D a été calculée d'après la méthode du temps de retard suivant la relation (1)

$$L = \frac{l^2}{6D},$$

laquelle résulte de l'équation

$$L = \frac{l^2}{6D} \frac{C_1 + 2C_2 - 3C_0}{C_1 - C_2} \quad \text{si} \quad C_0 = 0 \quad \text{et} \quad C_2 = 0,$$

où L est le temps de retard, l l'épaisseur de la membrane, C_0 la concentration initiale de l'hydrogène dans le métal, C_1 et C_2 les concentrations de ce gaz dans la membrane respectivement au voisinage de la surface d'entrée (polarisation) et de la surface de sortie (vide).

Nous avons effectué plusieurs expériences successives sur une même membrane. On a vérifié, par dosage de l'hydrogène à 300°C, que pour le fer de zone fondue $C_0 \sim 0$ si entre les expériences on laisse désorber l'hydrogène pendant 15 ou 30 mn à la température ambiante. On a contrôlé aussi que lorsque le flux d'hydrogène est stationnaire, $C_2 \sim 0$. En effet, dans les mêmes conditions, on obtient la même valeur de perméabilité P par notre méthode sous vide et par la méthode électrochimique (7). Or, dans cette dernière méthode, on sait que $C_2 \sim 0$ (3).

Les courbes expérimentales $p = f(t)$ sont reportées sur la figure 1 : (a) pour le fer de zone fondue (ZF), les expériences 1, 2, 3 et 4 ont été réalisées successivement; (b) pour le fer Armco (fer A).

On voit que pour le fer ZF, la deuxième mesure et les suivantes donnent le même temps de retard et la même perméabilité, mais $L_2 = L_3 < L_1$ et $P_2 = P_3 > P_1$.

Compte tenu du fait que le chargement en hydrogène ne modifie pas le métal, on peut expliquer $P_2 = P_3 > P_1$ par la variation de l'état de surface au commencement de la polarisation et pendant la première désorption.

Avec le fer Armco (*fig.* 1 *b*), $L_2 > L_1$ s'explique par le fait que pendant la première mesure on crée des défauts qui doivent être remplis par l'hydrogène lors de la deuxième expérience, avant l'établissement du flux station-

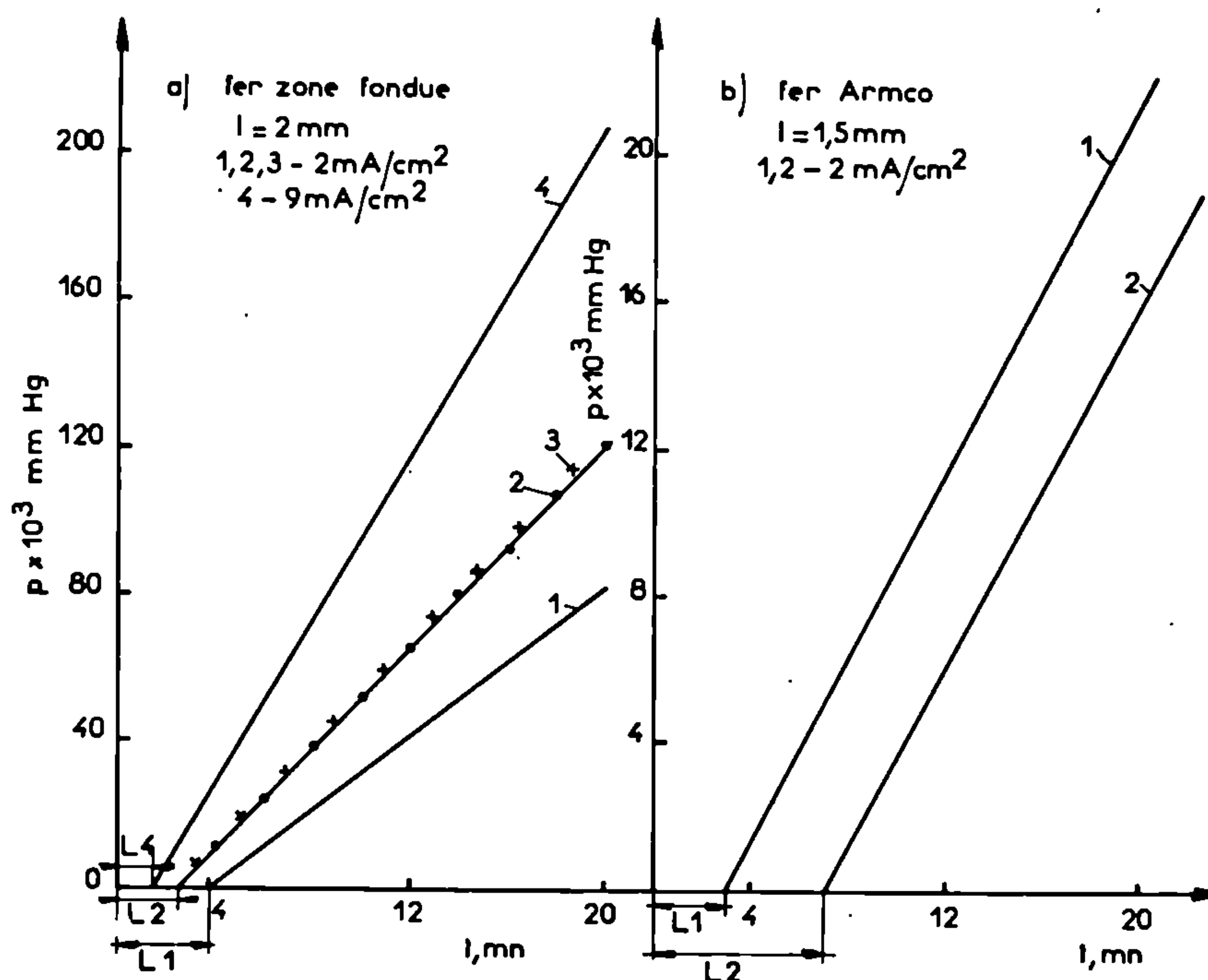


Fig. 1. — Pression de l'hydrogène qui a diffusé en fonction du temps.

naire. On pouvait prévoir ces résultats d'après les considérations théoriques de l'influence des pièges dans le métal sur la diffusion de l'hydrogène [(8), (9)].

On a étudié ensuite l'influence de la densité de courant I sur la valeur apparente de D (*fig.* 2).

La figure 3 représente l'influence de l'épaisseur de la membrane sur la valeur apparente de D dans le fer ZF (courbe 1 pour la première mesure, courbe 2 pour les suivantes) et dans le fer A (courbe A, première mesure).

On voit que la valeur réelle de D indépendante de l'épaisseur, peut être obtenue seulement à partir de la deuxième expérience pour des membranes d'épaisseur $\geqq$ 2 mm. On a obtenu $D_{23^\circ C} = 7.10^{-5}$ cm²/s. L'augmentation de I de 9 à 100 mA/cm² conduit à une valeur de $D = 8{,}2.10^{-5}$ cm²/s. Dans ce cas, il existe peut-être une influence des grandes concentrations en hydrogène sur D.

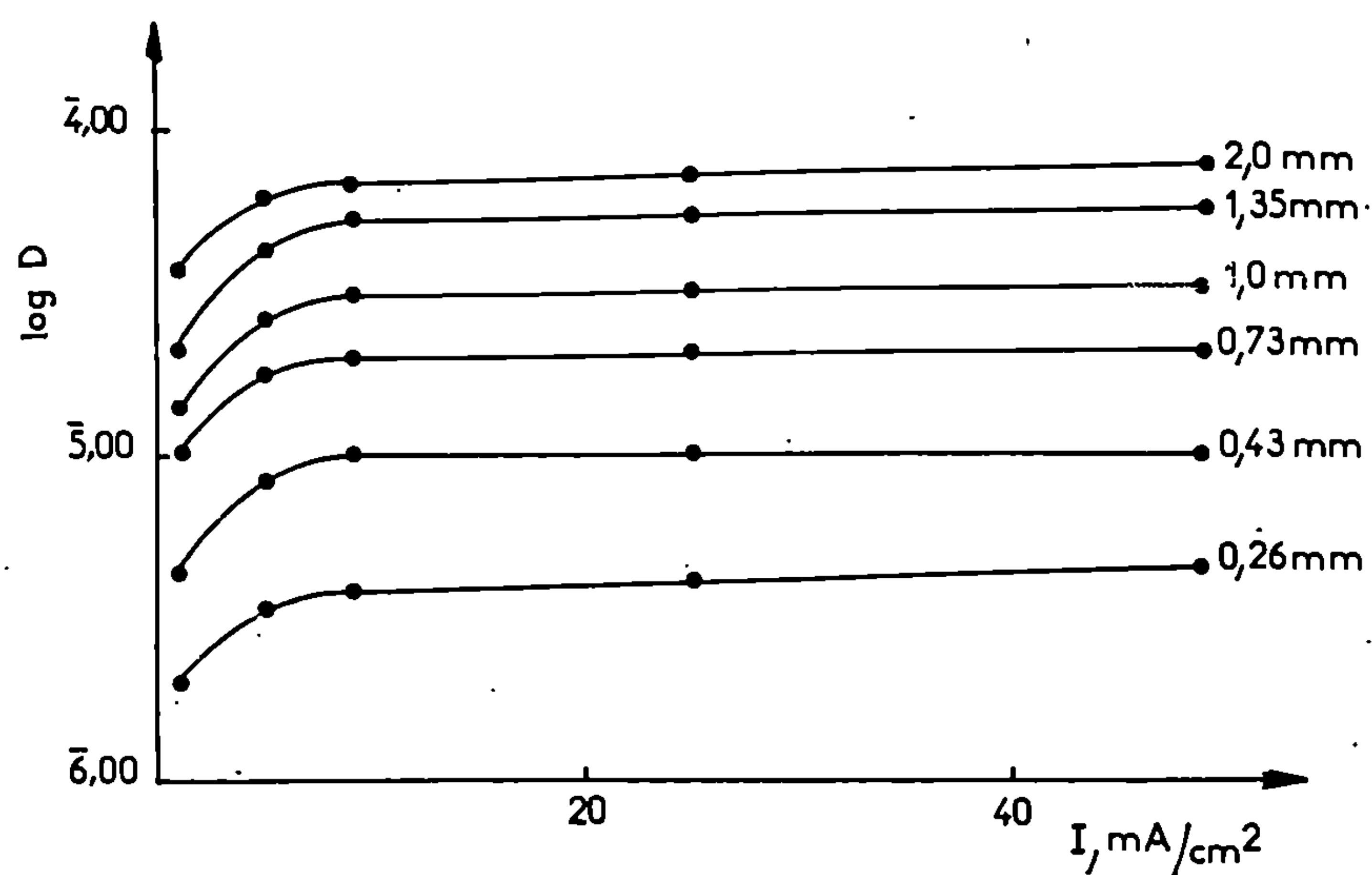


Fig. 2. — Variation du coefficient de diffusion apparent en fonction de la densité de courant I.

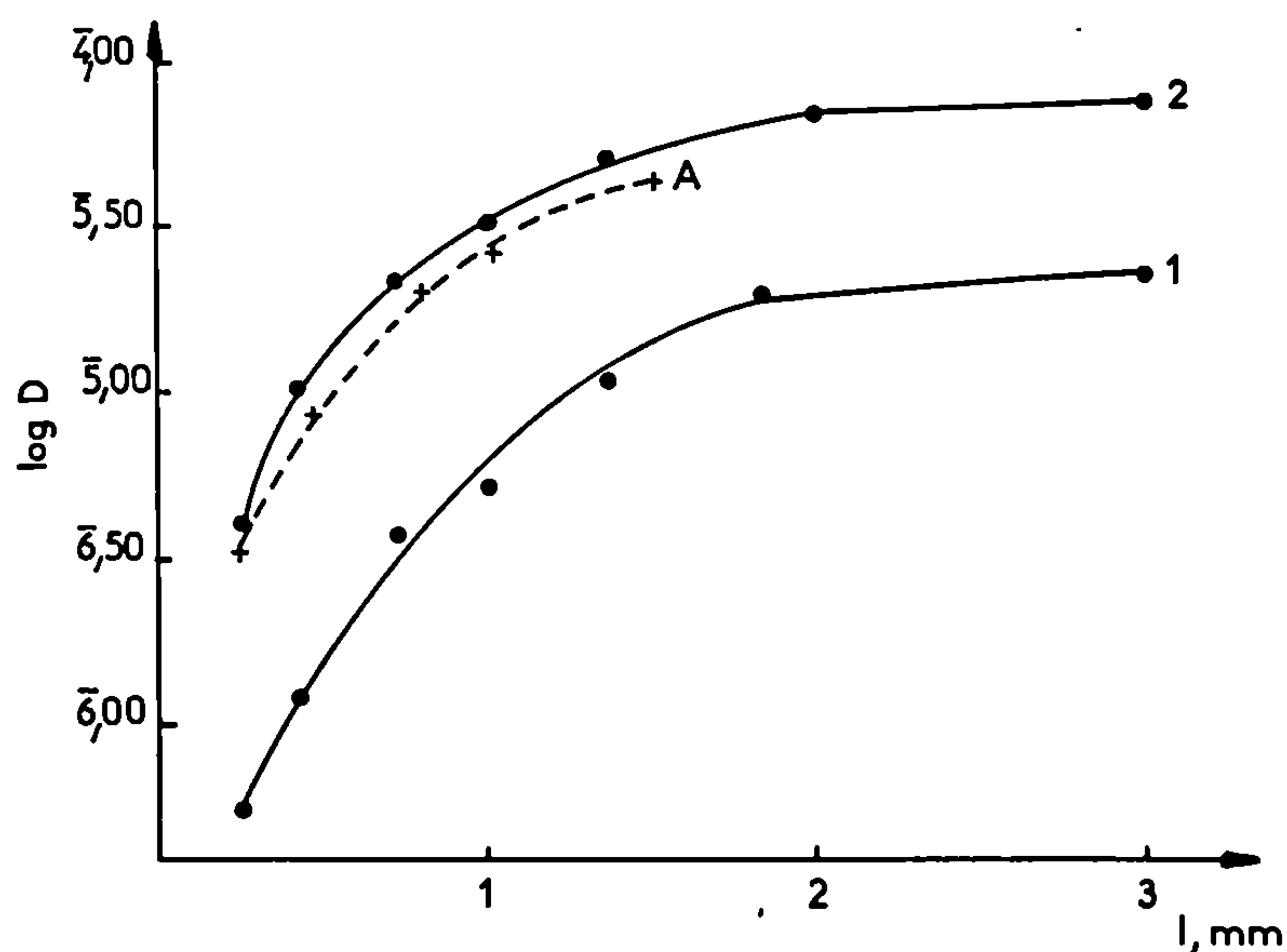


Fig. 3. — Variation du coefficient de diffusion apparent en fonction de l'épaisseur de la membrane.

Pour des membranes minces, on obtient des valeurs *apparentes* de D de même que par la méthode électrochimique ([7]). Le phénomène de surface à l'entrée de l'hydrogène dans le métal doit donc intervenir. On peut penser que dans la méthode sous vide, un phénomène à la surface de sortie se produit également car pour une membrane de 0,75 mm la méthode sous vide donne $D = 2{,}2.10^{-5}$ cm^2/s, alors que la méthode électrochimique donne $5{,}5.10^{-5}$ ([7]).

La divergence que nous avons signalée dans les mesures de D peut donc avoir deux causes principales :

— les phénomènes de surface sur le métal à l'entrée et à la sortie de l'hydrogène;

— le piégeage de l'hydrogène par les différents défauts micro- ou macroscopiques dans le métal.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

([1]) R. M. Barrer, *Trans. Faraday Soc.*, 36, 1940, p. 1235.

([2]) W. Raczynski, *Arch. Hutnictwa*, 3, 1958, p. 59.

([3]) M. A. V. Devanathan et Z. Stachurski, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 619.

([4]) W. Beck, J. O'M. Bockris, J. Mc Breen et L. Nanis, *Proc. Roy. Soc.*, 290, 1966, p. 220.

([5]) T. P. Radhakrishnan et L. J. Shreir, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 889.

([6]) W. Raczynski et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 11.

([7]) J. L. Dillard et S. Talbot-Besnard, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1173.

([8]) A. Mc Nabb et P. K. Foster, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 618.

([9]) P. K. Foster, A. Mc Nabb et C. M. Payne, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 233, 1965, p. 1022.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude, par microscopie électronique en transmission, de la précipitation dans un alliage fer-nickel-chrome-molybdène à propriétés thermoélastiques particulières.* Note (*) de MM. **Jean-Claude Mazaud** et **Antonin Vial**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié, par examen de lames minces en transmission, la précipitation à 700°C dans un alliage fer-nickel-chrome-molybdène contenant une addition de béryllium. Pour des durées de traitement à 700°C supérieures ou égales à 30 mn est observée dans la matrice la précipitation continue d'une phase nickel-béryllium partiellement cohérente que nous désignons par β'. β' a une structure tétragonale centrée de paramètres $a = 2{,}53$ Å, $c = 2{,}64$ Å. Les relations d'orientation de β' dans la matrice sont indiquées : β' est cohérente dans son plan de base et non cohérente dans la direction de l'axe $\vec{c}_{\beta'}$.

Les alliages fer-nickel à forte teneur en nickel ont été développés par Ch. Ed. Guillaume et P. Chevenard en raison de leurs propriétés thermoélastiques particulières. Le coefficient thermoélastique atteint un maximum positif pour 35 % de nickel et s'annule de part et d'autre de ce maximum pour des teneurs de 27 à 43 % de nickel environ. Cependant la variation du coefficient thermoélastique des alliages binaires à 27 ou 43 % de nickel est trop sensible aux faibles fluctuations de composition pour qu'ils puissent se prêter à des applications industrielles importantes.

L'addition de chrome aux alliages binaires permet de réduire la sensibilité du coefficient thermoélastique aux fluctuations de composition.

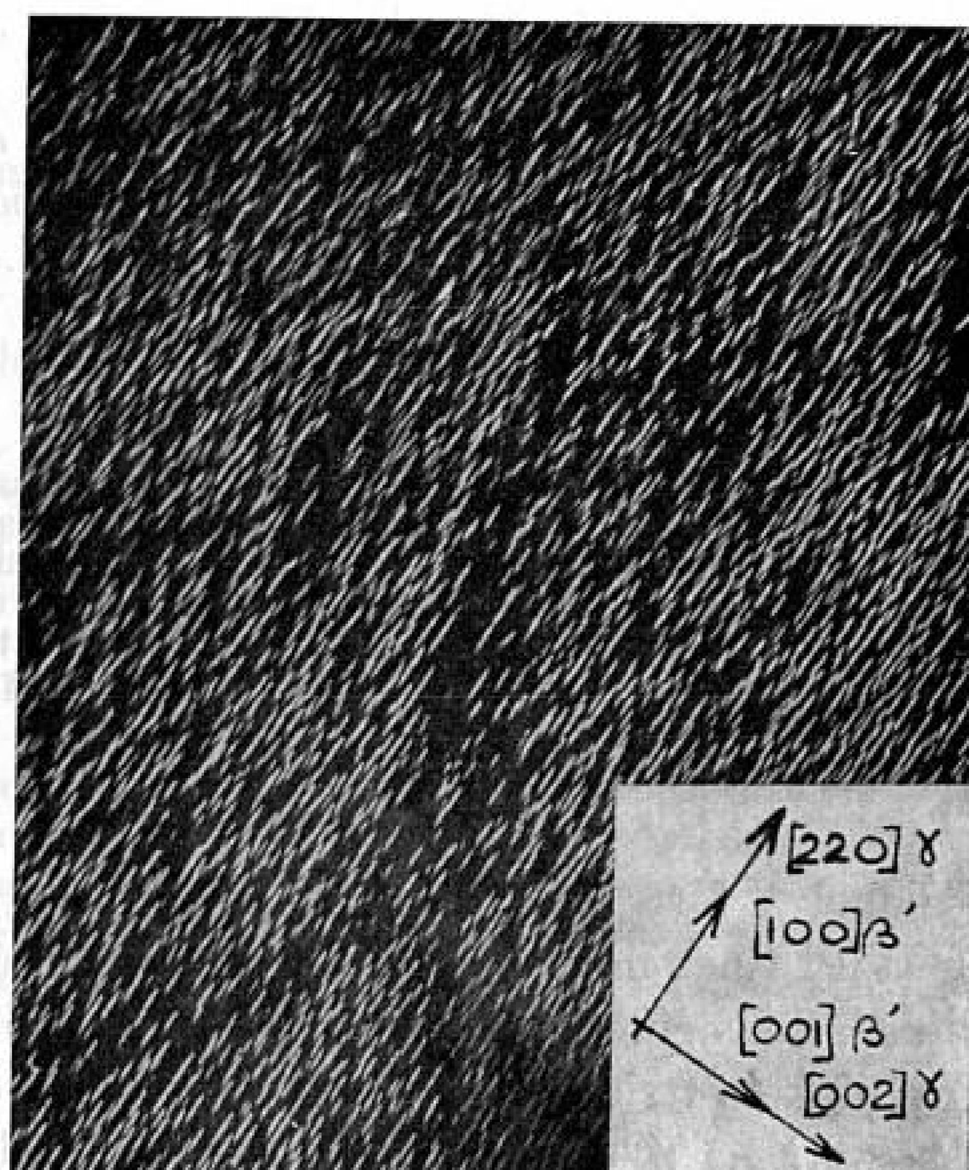
Enfin l'addition d'un élément durcissant offre les deux possibilités suivantes :

— par précipitation d'un composé à base de nickel, la teneur en nickel de la matrice peut être ajustée. On peut ainsi ajuster, et en particulier annuler, le coefficient thermoélastique de l'alliage;

— le traitement de durcissement améliore les caractéristiques mécaniques de l'alliage.

Les éléments durcissants sont l'aluminium et le titane dans les alliages du type Durinval (en France) et Nispan C (U.S.A.). La précipitation des phases Ni_3Al et Ni_3Ti a fait l'objet de nombreuses études par microscopie électronique en transmission.

Le durcissement des alliages fer-nickel (en particulier des alliages du type invar) par le béryllium est connu depuis longtemps ([1]). On ne dispose cependant que de peu d'informations sur la nature des phases précipitées. Il faut attendre 1965 pour que soit mentionnée l'existence d'une phase γ'-Ni_3Be ([2]). Il s'agit en fait non d'une observation mais d'une prédiction ([3]) de l'existence de cette phase à partir d'une règle ancienne de Pearson et Hume Rothery ([4]). En vertu de cette règle qui relie la stabilité des composés Ni_3X au facteur de taille, il devrait exister au moins une phase métastable Ni_3Be qui se transforme ensuite en phase d'équi-

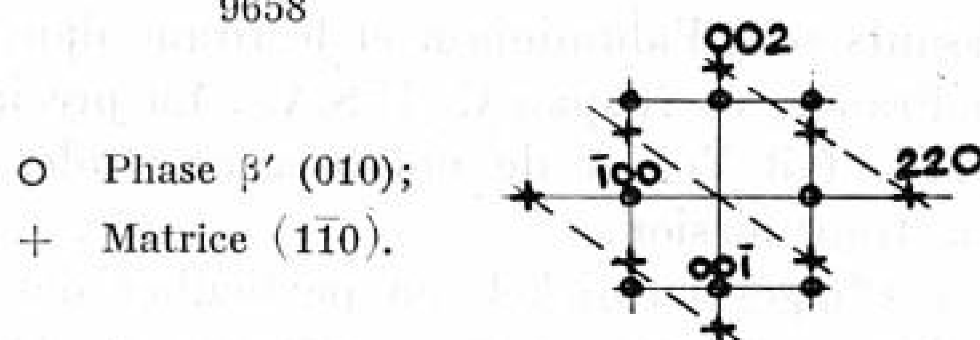


9661. (G × 15 000.)

a. Micrographie en fond noir utilisant la réflexion (001)β′.



9658



b. Cliché de microdiffraction correspondant à la micrographie 1 *a*.

Fig. 1. — Précipitation de la phase β′ après traitement de 48 h à 700°C.

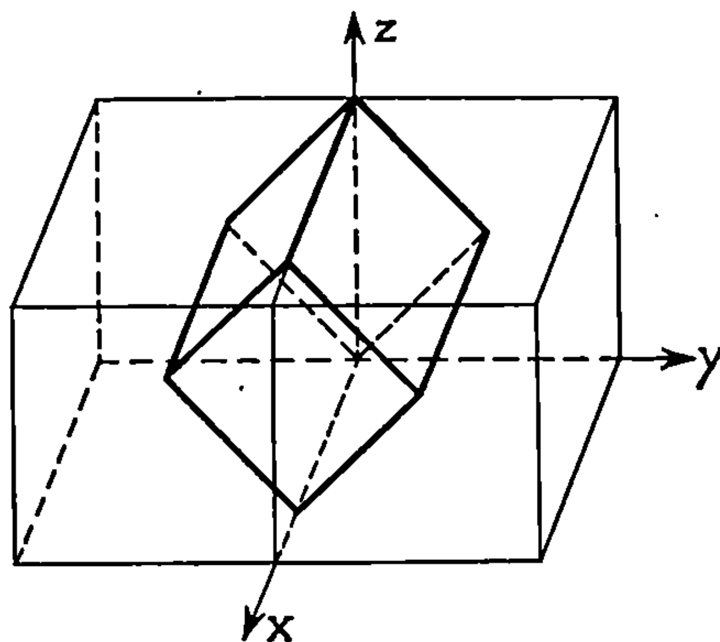
libre NiBe, cubique centrée, de paramètres $a = 2{,}61$ ou $2{,}62$ Å. Cette phase métastable cohérente non ordonnée de structure cubique à faces centrées ($a_\gamma \simeq 3{,}40$ Å) a été observée ultérieurement dans un alliage Ni-7,27 at. % Be ([5]).

Nous avons étudié par microscopie électronique en transmission et diffraction des électrons la précipitation à 700°C dans l'alliage d'origine allemande, connu sous le nom Thermelast 5405, de composition chimique moyenne (pourcentages en poids) :

Fe.	Ni.	Mo.	Cr.	Be.
50,5	40	5	4	0,5

Les échantillons prélevés dans des ronds livrés laminés recuits subissent d'abord un traitement de mise en solution par maintien de 30 mn à 1100°C suivi d'une trempe à l'eau.

Après traitement de 30 mn à 700°C, on observe dans la matrice la précipitation continue de plaquettes, situées dans les plans {100}.



En traits fins : matrice;
En traits forts : phase β'.

Fig. 2. — Orientation de β' dans la matrice.

Cette phase est encore observée après traitement de 48 h à 700°C sous forme de disques ou plaquettes dont la plus grande dimension atteint environ 5 000 Å.

Elle a été identifiée par microdiffraction électronique (*fig.* 1). Il s'agit d'une phase tétragonale centrée de paramètres (déterminés à partir du paramètre de la matrice de structure cubique à faces centrées : $a \simeq 3{,}58$ Å) :

$$a = 2{,}53 \pm 0{,}01 \text{ Å},$$
$$c = 2{,}64 \pm 0{,}01 \text{ Å}.$$

La composition chimique de l'alliage, l'existence de zones dénudées au voisinage des précipités β-NiBe aux joints de grains, la mise en solution de cette phase tétragonale par précipitation discontinue de la phase stable NiBe indiquent qu'il s'agit d'une phase nickel-béryllium. Nous la désignons par β' car, par analogie avec les observations faites sur la précipitation dans les alliages aluminium-cuivre, elle doit être une phase intermédiaire entre la phase cohérente Ni_3Be qu'il conviendrait de désigner par β'' et la phase d'équilibre β-NiBe cubique centrée.

Les relations d'orientation de β' dans la matrice γ traduites par le schéma de la figure 2 sont :

$$[100]_{\beta'}//[011]_{\gamma},$$
$$[001]_{\beta'}//[100]_{\gamma},$$

la direction $[001]_{\beta'}$ pouvant être parallèle à l'une quelconque des directions $\langle 100 \rangle_{\gamma}$. β' est cohérente dans son plan de base mais non cohérente dans la direction de l'axe $\vec{c}_{\beta'}$, ce qui explique sa croissance sous forme de disques ou plaquettes dont l'épaisseur est parallèle à $\vec{c}_{\beta'}$: la croissance en épaisseur des précipités nécessite la création d'une dislocation d'interface tous les 10 Å environ. L'apparition des taches interdites sur les clichés de microdiffraction électronique conduit à penser que β' est ordonnée.

Cette étude a été effectuée sous contrat du C.N.E.T.

(*) Séance du 20 octobre 1969.
(1) Louis-L. Stott, *Trans. A. I. M. E.*, 122, 1936, p. 57.
(2) R. F. Decker et R. R. Dewitt, *J. of Metals*, 17, n° 2, 1965, p. 139.
(3) R. F. Decker, Communication privée.
(4) W. B. Pearson et W. Hume-Rothery, *J. Inst. Metals*, 80, 1951-1952, p. 641.
(5) E. Hornbogen et M. Roth, *Z. Metallkunde*, 58, n° 12, 1967, p. 842.

(*Laboratoire de Métallurgie ALCATEL*,
B. P. n° 4,
38-*Veurey-Voroize*,
Isère.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par diffraction d'électrons lents de surfaces vicinales. Interprétation des diagrammes.* Note (*) de M. **Gordon E. Rhead** et Mme **Janine Perdereau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les diagrammes de diffraction d'électrons lents pour des surfaces d'orientations vicinales avec marches monoatomiques précédemment décrits [1] sont interprétés par une analyse de diffraction cinématique. Cette méthode graphique d'interprétation peut être facilement généralisée à une surface quelconque.

Dans une Note précédente nous avons présenté les résultats obtenus par diffraction d'électrons lents (D. E. L.) sur des surfaces de cuivre vicinales. Les surfaces sont voisines de (100) et désorientées le long de la zone $\langle\bar{1}10\rangle$.

Dans l'analyse suivante nous allons essentiellement calculer les diagrammes de diffraction optiques, ou les transformées de Fourier à deux

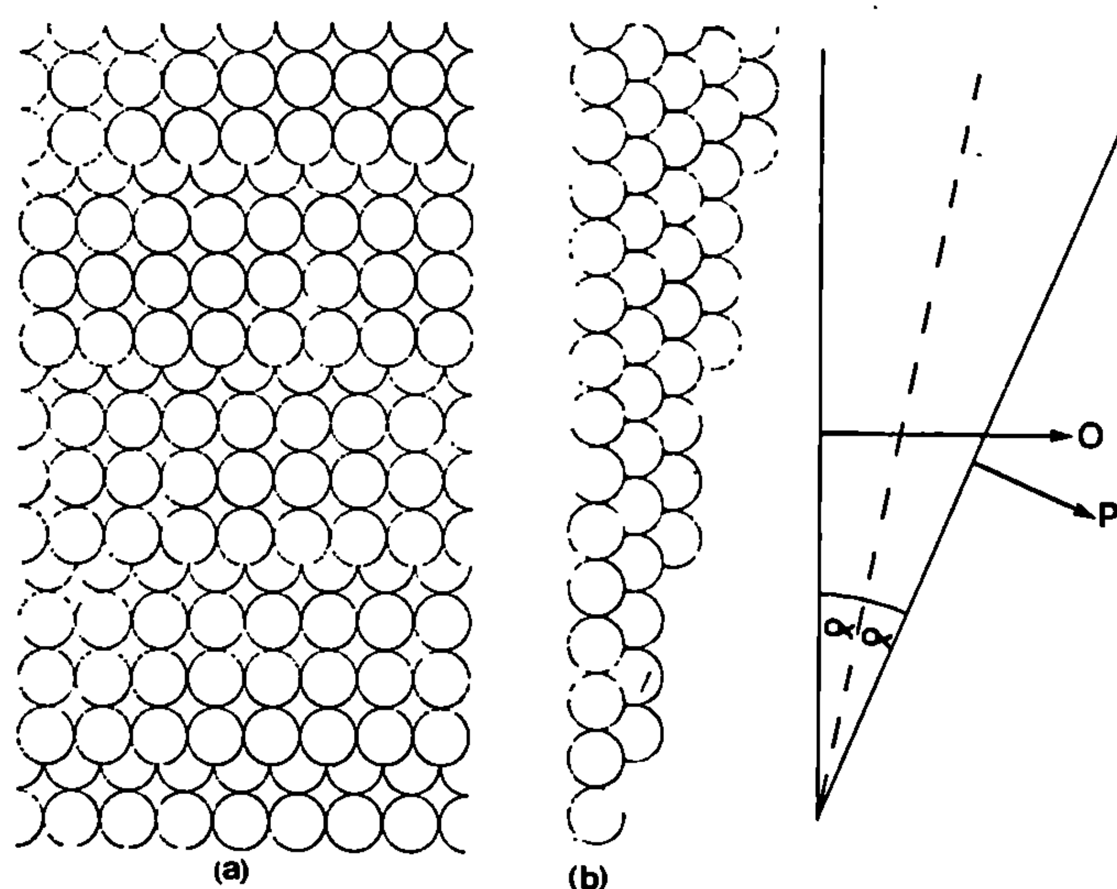


Fig. 1. — Modèle de surface pour l'orientation à 11°25′ de la face (100).
(*a*) Projection plane; (*b*) Vue en coupe.
Pour un faisceau incident normal au plan de bas indice, les orientations O et P sont respectivement les directions de réflexion spéculaire d'une terrasse et de la surface générale.

dimensions, pour une surface périodique idéale comprenant une série de terrasses identiques et de marches. Nous adoptons un procédé bien connu dans la théorie de diffraction : nous décomposons la structure périodique en une seule unité de diffraction *convolée* avec une fonction périodique; nous utilisons le résultat que la transformée de la convolution est le produit de chacune des transformées [2]. Un fait important et inhabituel dans le problème présent est que les deux transformées n'ont pas le même centre dans l'espace réciproque.

La figure 1 (*a*, *b*) représente un modèle atomique T. L. K. avec des marches rectilignes ⟨11⟩ d'une surface orientée au voisinage de (100), correspondant à une surface proche de celle qui donne le diagramme C de la Note précédente (l'angle α est égal à 11°25′; $\text{tg}\,\alpha = \sqrt{2/7}$). Chaque terrasse a 3,5 atomes de large, on suppose que la dimension parallèlement aux marches est infinie.

La figure 2 représente dans l'espace réciproque les différentes étapes du calcul des figures de diffraction pour cette surface. Les croix représentent les nœuds, dans une section plane, du réseau réciproque d'une surface (100)

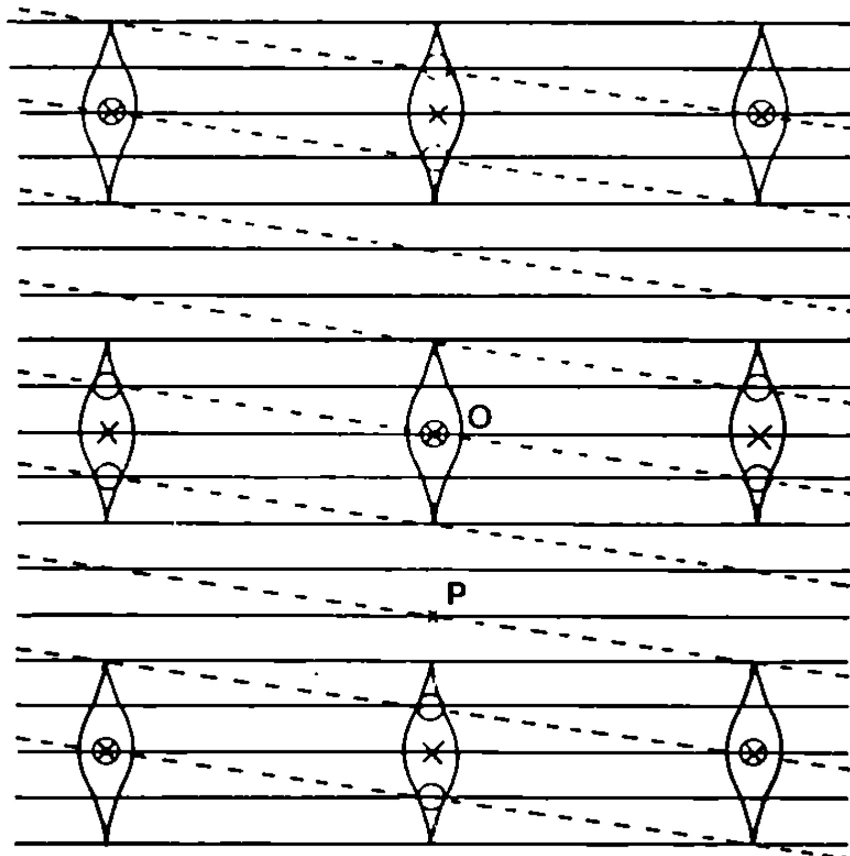


Fig. 2. — Schéma permettant de déterminer le diagramme de diffraction pour le modèle de la figure 1 (*voir* le texte).

de dimension infinie; O est le centre du réseau. Nous pouvons rendre l'échelle du réseau sans dimension en portant des distances proportionnelles à λ/d, où λ est la longueur d'onde et d'une distance dans l'espace réel. Dans ces conditions, et étant donné la géométrie de l'appareil de diffraction, les diagrammes correspondent à ceux observés sur la photographie. Le paramètre du réseau carré de croix est proportionnel à λ/a, où a est la distance interatomique dans la maille de surface carrée.

La réduction de la surface infinie (100) à une seule terrasse, de largeur Na (N = 3,5 dans ce cas particulier), entraîne l'allongement des taches de diffraction dans une direction perpendiculaire aux bords de la terrasse. Cet allongement est représenté par la courbe entourant chaque croix. La forme de ces courbes représente la variation d'intensité le long de l'allongement : on trouve un minimum nul à une distance λ/Na de chaque croix. Des minimums et maximums secondaires apparaissent dans la distribution des intensités, ils sont négligés pour la clarté de l'exposé.

Dans la figure 1, la direction O définit la normale aux terrasses et le point O dans l'espace réciproque de la figure 2. Toute reflexion spéculaire

sur un plan parallèle à la surface générale du cristal apparaîtra dans la direction P, caractérisée par l'angle 2α. Sur la figure 2, la distance OP est égale à $\sin 2\alpha$ (étant donné que l'échelle a été telle que $OP = 2\lambda/Na$, la longueur d'onde correspondant à la figure est définie en prenant $\alpha = 11^{o}25'$, $N = 3{,}5$, $a = 2{,}55$ Å, on a $\lambda = 1{,}73$ Å, c'est-à-dire une énergie du faisceau électronique de 51 eV).

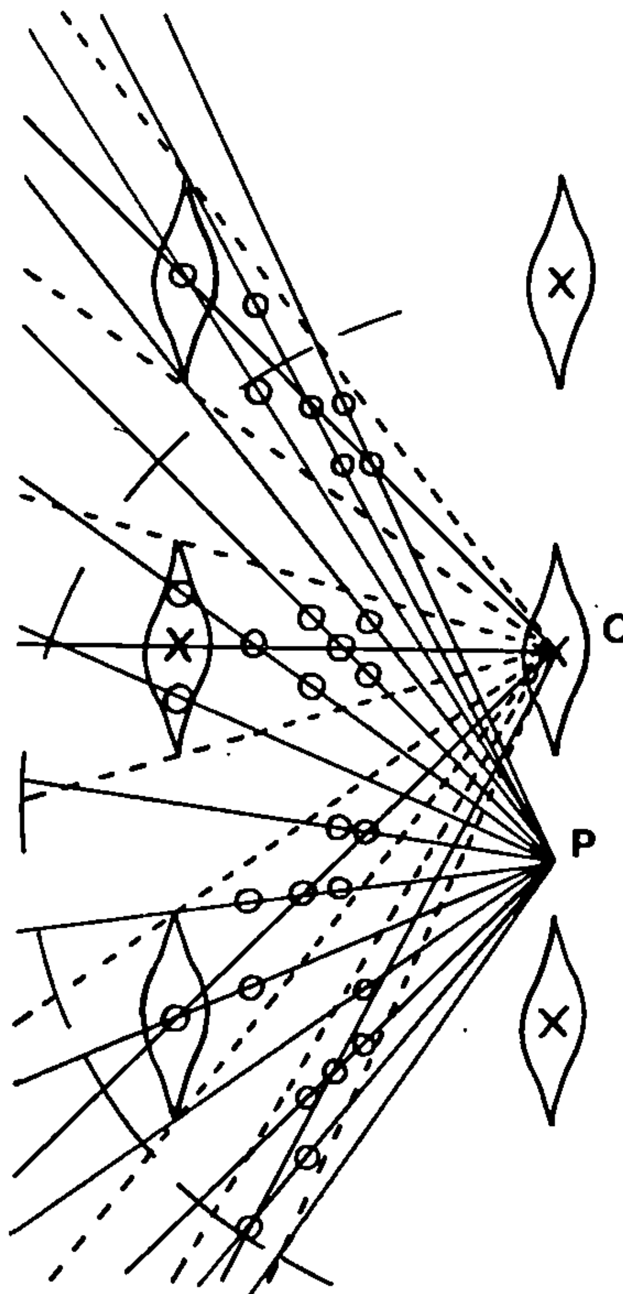


Fig. 3. — Schéma permettant de déterminer le diagramme de diffraction pour différentes longueurs d'onde (*voir* le texte). Le cercle représente la limite de l'écran d'observation.

Nous voyons aussi d'après la figure 1 que l'unité de diffraction du modèle n'est pas une terrasse mais deux, étant donné qu'il y a un déplacement latéral de 0,5 a entre deux terrasses successives. Deux terrasses sont produites par la convolution d'une terrasse par un système de deux points en des positions équivalentes sur chaque terrasse. La transformée de deux terrasses est la transformée d'une terrasse multipliée par la transformée de ces deux points. Cette dernière transformée est une série de franges sinusoïdales centrées en P et inclinées (à cause du décalage 0,5 a) par rapport à la direction des marches. La position de ces franges est indiquée par des lignes en tirets sur la figure 2. La multiplication par la transformée d'une seule terrasse donne la position des maximums de la figure de diffraction pour deux terrasses, indiqués par les cercles. On voit que pour des positions

alternées, deux taches apparaissent séparées par un minimum nul. La transformée pour une surface vicinale infinie est ensuite obtenue en multipliant par une seconde fonction qui est la transformée d'un réseau infini, de périodicité égale à la largeur de deux terrasses. Ces franges fines, centrées aussi sur P, mais d'interfrange égal à la moitié de l'intervalle précédent, sont représentées par des traits pleins. La figure de diffraction pour la surface vicinale entière, pour la longueur d'onde choisie, est donnée par les taches fines à l'intersection de franges horizontales avec les cercles. La longueur d'onde a été choisie dans le cas particulier où deux taches d'égale intensité apparaissent à la place d'une tache unique pour la surface de bas indice.

Si on augmente la longueur d'onde, les transformées subissent une homothétie de point O pour la transformée d'une seule terrasse, de point P pour les franges. Pour une longueur d'onde arbitraire, la multiplication des transformées ne donne pas nécessairement une paire de taches également intenses. La construction de la figure 3 donne une méthode simple pour obtenir le diagramme de diffraction à toutes les longueurs d'onde. Ici l'intersection d'une ligne verticale avec les lignes issues de P donne la position des franges qui « échantillonnent » le diagramme pour une seule terrasse. Les cercles représentent les intensités maximales à différentes longueurs d'onde. Quand la longueur d'onde varie, il apparaît successivement, à des positions alternées, des taches uniques et des taches doubles d'égale intensité. Entre ces positions de taches simples ou doubles, il apparaît des taches doubles d'intensité inégale.

Nous pensons que cette méthode graphique présente l'avantage de garder toujours en vue les principes physiques. Elle permet des calculs rapides et s'adapte facilement à différentes structures.

La comparaison de la figure 3 et du diagramme D (1) montre que la théorie des transformées optiques et le modèle de surface avec des marches de hauteur monoatomique rendent bien compte des positions des taches du diagramme. L'intensité des taches varie avec la longueur d'onde de la même façon que les intensités pour les surfaces de bas indice. Si on fait la construction représentée sur les figures 2 et 3 pour les différentes valeurs de α on trouve que les longueurs d'onde correspondent aux taches doubles ou simples dépendent peu de l'orientation des surfaces vicinales. Ce résultat est en accord avec l'observation.

Dans une prochaine Note nous présenterons les résultats relatifs aux surfaces comportant des marches complexes.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1183.

(2) H. Lipson et C. A. Taylor, *Fourier transforms and X Ray diffraction*, Bell and Sons, London, 1958.

(Laboratoire de Chimie Appliquée, École Nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur l'interprétation du mécanisme de durcissement dans les alliages cuivre-nickel-manganèse.* Note (*) de MM. **Jacques Rolland** et **Donald Whitwham**, présentée par M. Georges Chaudron.

On sait depuis longtemps que plusieurs alliages de cuivre-nickel-manganèse, de compositions variées, sont sujets à un durcissement important par un traitement classique de trempe suivi de revenu, respectivement à 800 et 400°C environ. Cependant, dans une étude récente, O. Dahl

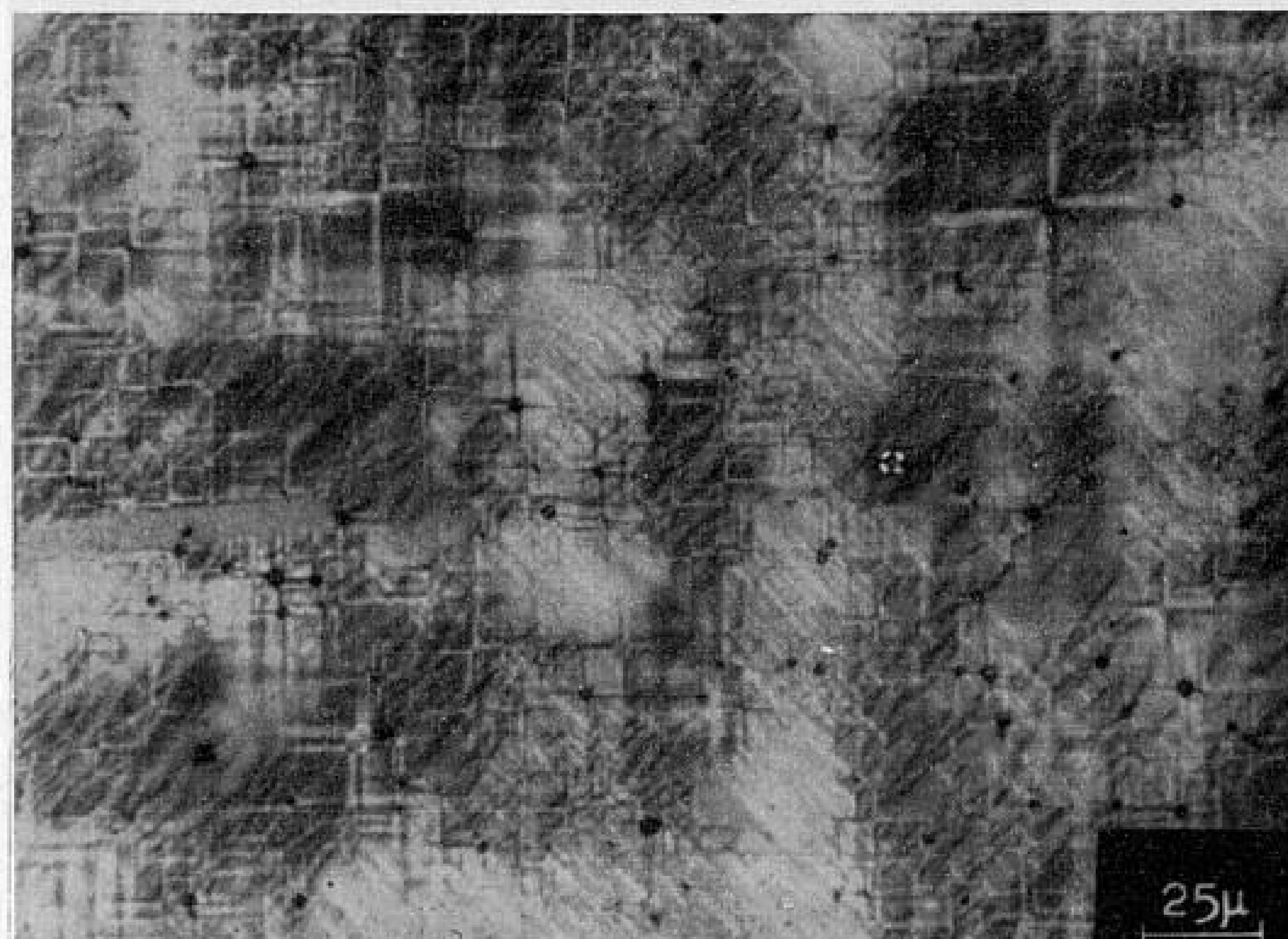


Fig. 1. — Alliage 60 % Cu-20 % Ni-20 % Mn.
Trempe à 900°C + revenus successifs à 350, 380, 410, 440, 470 et 500°C.
Polissage électrolytique + sulfuration anodique (lumière polarisée). (G × 400.)

et K. L. Dreyer (¹) relèvent deux objections sérieuses contre l'interprétation du durcissement par le mécanisme de décomposition d'une solution solide :

a. des traitements thermiques à 550°C ou plus provoquent peu ou pas de durcissement, mais il suffit que l'alliage séjourne finalement à 400°C pour retrouver toute sa dureté. Il semble donc qu'il n'y a pas de précipitation suivie de coalescence, puisqu'une nouvelle trempe n'est pas essentielle au durcissement;

b. un écrouissage intermédiaire, entre trempe et revenu, affecte anormalement peu la cinétique du durcissement et celle de la diminution de résistivité électrique.

Les auteurs invoquent donc un mécanisme de durcissement par mise en ordre du réseau de la solution solide (par analogie avec l'alliage Ni-Mn), mais ils n'ont pas réussi à mettre en évidence des raies de surstructure, caractéristiques d'un alliage ordonné.

Par contre, pour les alliages CoPt, voisins de 50/50, plus favorables à l'étude cristallographique, J. B. Newkirk et coll. [(2), (3)], ont non seulement révélé des raies de surstructure, mais aussi la coexistence de régions ordonnées et désordonnées. Le domaine de coexistence des régions ordonnées et désordonnées a été confirmé et précisé par examens micrographiques

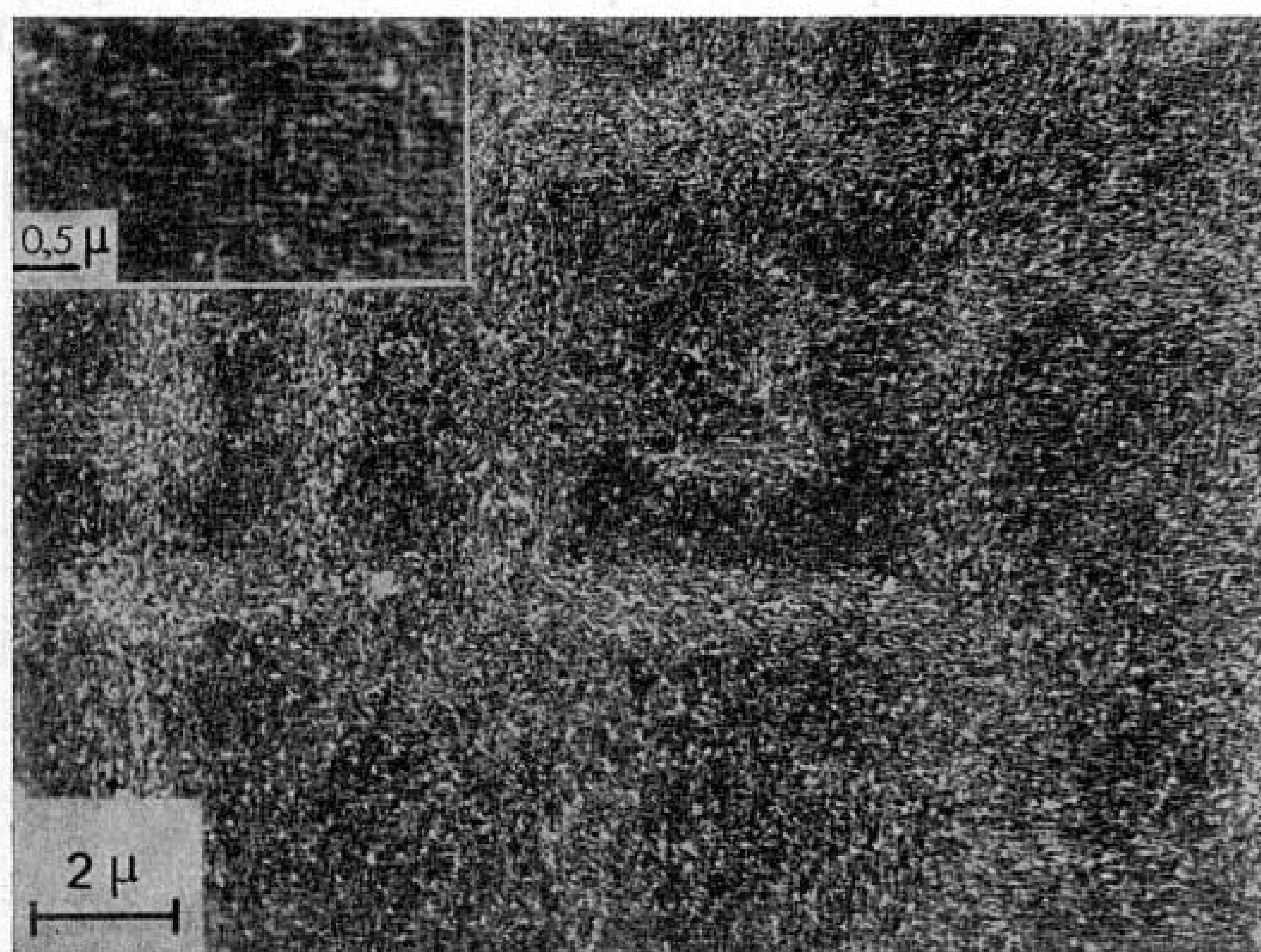


Fig. 2. — Alliage 60 % Cu-20 % Ni-20 % Mn.
Même échantillon que la figure 1.
Réplique de carbone vue au microscope électronique. (G × 5 800.)
Détail agrandi. (G × 11 600.)

d'un échantillon trempé successivement à des températures croissantes, dans une série de revenus cumulatifs.

En opérant d'une façon analogue sur un échantillon en 60 % Cu-20 % Ni-20 % Mn, des microstructures totalement et remarquablement ordonnées ont été révélées : c'est le sujet principal de cette Note (*fig.* 1).

Un échantillon de barre filée en Cu-Ni-Mn, trempé à l'eau après un chauffage de 48 h à 900°C, a été soumis à des traitements thermiques cumulés, de 20 h chacun, à des températures croissantes, puis décroissantes : 350 → 900 → 350°C. Après chaque étape, l'échantillon a été trempé à l'eau (≃ 20°C), puis a été examiné micrographiquement et au duro-

mètre. A l'état initial, trempé à 900°C, la structure est celle d'une solution solide apparemment homogène, avec des grains souvent maclés (80 à 150 μ environ).

Une microstructure très ordonnée, visible en lumière polarisée (*fig.* 1), a été mise en évidence après cinq, six ou sept revenus cumulés, à partir de 350°C et se terminant à 470, 500 ou 515°C respectivement. Cependant, cette structure est totalement effacée lorsque la dernière étape est à 530°C ou au-dessus (toujours en températures croissantes) et, dans la séquence à températures décroissantes, une image de structure ordonnée n'est jamais

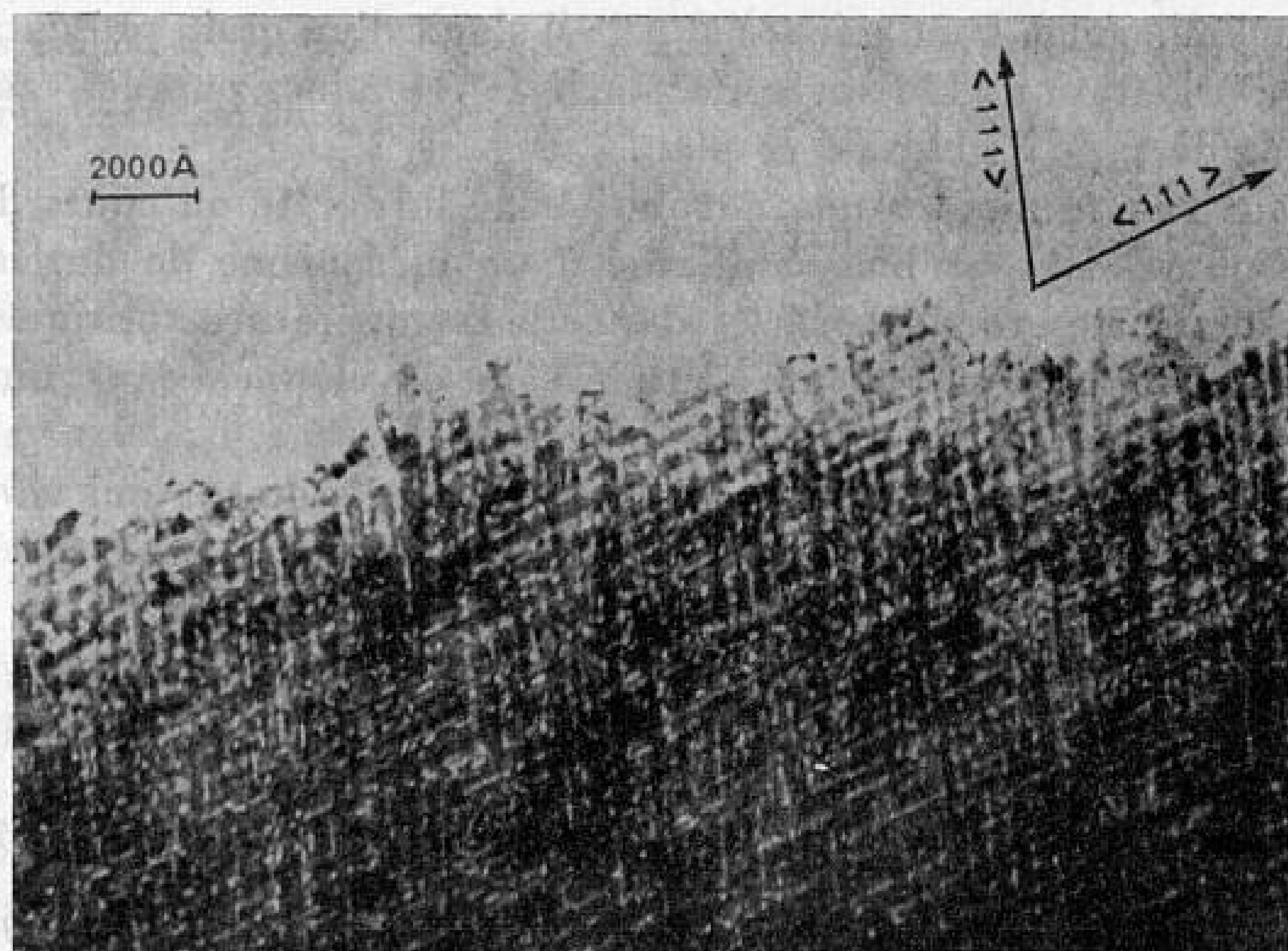


Fig. 3. — Alliage 60 % Cu-20 % Ni-20 % Mn.
Examen par transmission sur lame mince (bord). (G × 4 400.)

apparue. Par ailleurs, des essais ultérieurs ont montré qu'une série de trois et même seulement deux revenus étagés produit un ordre total et semblable, à condition qu'elle se termine au moins à 470°C et au plus à 515°C (par exemple : 410 + 440 + 470°C ou 440 + 470°C). Mais un *seul* traitement de 20 h à 470°C, même répété huit fois, ne donne aucune trace d'un tel ordre. En résumé, nous soulignons que le type de structure entièrement en ordre (*fig.* 1) n'a été décelé qu'après des revenus cumulatifs à des températures croissantes, tandis que de simples traitements isothermes, même répétés, n'ont pas permis de l'observer.

Le caractère cristallographique du phénomène décrit est révélé par la variation du motif de lignes et bandes avec l'orientation des grains. La figure 1 est typique d'une proportion notable des grains sur une coupe perpendiculaire à l'axe de filage : ils portent un quadrillage en cellules

rectangulaires, groupées en bandes alternées, claires et plus foncées, avec — en plus — deux systèmes de bandes et de stries secondaires à $\pm 45^{\circ}$.

Si l'analyse cristallographique et la nature même des motifs observés restent à éclaircir, il faut néanmoins souligner que les cellules rectangulaires ne sont pas à confondre avec les domaines anti-phases, déjà signalés pour certains alliages ordonnés [4]. En effet, la figure 2 permet de reconnaître les cellules rectangulaires, mais on aperçoit de plus un motif beaucoup plus fin encore d'éléments « en tissage » ($0,5 \times 0,1\ \mu$ environ) qui correspondent, plus probablement, aux véritables domaines anti-phases. A l'appui de cette interprétation, nous avons pu observer ces domaines par l'examen direct de l'alliage en lame mince (*fig.* 3); il s'agit d'un grain présentant une surface d'orientation (110) avec un motif de domaines parallèle aux deux directions de type $\langle 111 \rangle$ de ce plan.

On peut encore ajouter que l'évolution de la dureté au cours des traitements cumulatifs est bien conforme à un mécanisme de durcissement par réaction désordre → ordre, dont la température critique serait de 530-540°C. (Cette partie de l'étude sera développée dans une autre publication.)

L'étude plus précise du phénomène et du durcissement qui en résulte, mérite d'être approfondie; nous la continuons dans cette voie afin de connaître les propriétés qui permettraient éventuellement des usages nouveaux de ce type de matériaux.

(*) Séance du 3 novembre 1969.

(1) O. Dahl et K. L. Dreyer, *Metall.*, 43, 1952, p. 753-755; 45, 1954, p. 345-346; 47, 1956, p. 370-378.

(2) J. B. Newkirk, R. Smoluchowski, A. H. Geisler et J. W. Martin, *J. App. Phys.*, 22, 1951, p. 290.

(3) *Ibid.*, *Trans A. I. M. E.*, 188, 1950, p. 1249.

(4) R. M. Fischer et M. J. Marcinkowski, *Phil. Mag.*, 6, 1961, p. 1385.

(*Centre de Recherches Métallurgiques de TRÉFIMÉTAUX GP,
141, rue Michel-Carré,
95-Argenteuil, Val-d'Oise.*)

MÉTALLURGIE. — *Influence des tapures de trempe sur la germination du graphite dans un alliage* Fe-C-Si *trempé*. Note (*) de M. **André Simon**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les tapures de trempe martensitique constituent des germes de graphitisation qui agissent à plus basse température que ceux qui se forment au cours du revenu par transformation du carbure ε [(1), (2)].

L'accélération de la graphitisation par une trempe martensitique suivie de revenu à une température intermédiaire sur des aciers et des fontes, a été mise en évidence d'abord par Schwartz (3), puis par Pomey (1). Benabderrazik (2) a pu faire une étude quantitative des phénomènes. Nous avons mis plus particulièrement l'accent sur l'influence de la vitesse de trempe et surtout sur celle des défauts créés au cours de la transformation martensitique sur la graphitisation.

L'alliage Fe-C-Si étudié contient 1,42 % de carbone et 3,2 % de silicium. Son élaboration est faite sous vide, dans un four à induction. Les échantillons, de 6 mm² de section, sont austénitisés sous vide à 1130°C pendant 20 mn. Les uns (traitement A) sont trempés dans l'eau à 20°C, ce qui correspond à une vitesse de refroidissement de l'ordre de 200°C/s dans le domaine de la transformation martensitique. Les autres (traitement B) sont trempés dans un bain d'alliage de Wood maintenu à la température de 160°C un peu supérieure à la température M_s qui, pour notre alliage, est de 155°C. Nous les refroidissons depuis cette température jusqu'à 20°C à la vitesse de 1°C/mn.

Il faut noter que notre austénite était saturée en carbone à 1130°C car, pour une teneur de 3,2 % en silicium, la solubilité du carbone dans l'austénite est de l'ordre de 1,3 % seulement (4). L'excès de carbone se trouve sous la forme de gros nodules de graphite qu'il est impossible de confondre avec le graphite diffus.

Ces deux traitements donnent une structure martensitique non revenue (*fig.* 1 *a*) et partiellement revenue par « self tempering » (*fig.* 1 *b*). Le premier produit un grand nombre de microtapures (1 *a*) alors que le second n'en donne pratiquement pas (1 *b*). Les micrographies 1 *c* et 1 *d* obtenues, sans attaque, sur le même alliage ayant subi les traitements A et B, mettent en évidence du graphite lamellaire apparu dans les microtapures (1 *c*) et un peu de graphite, surtout nodulaire, dispersé dans la matrice (1 *d*).

La micrographie 2 matérialise le début de la graphitisation sur les microtapures. Les dilatométries différentielles en température croissante de la figure 3 et les dilatométries isothermes effectuées à 502°C de la figure 4 montrent que, dans le cas de l'échantillon refroidi rapidement,

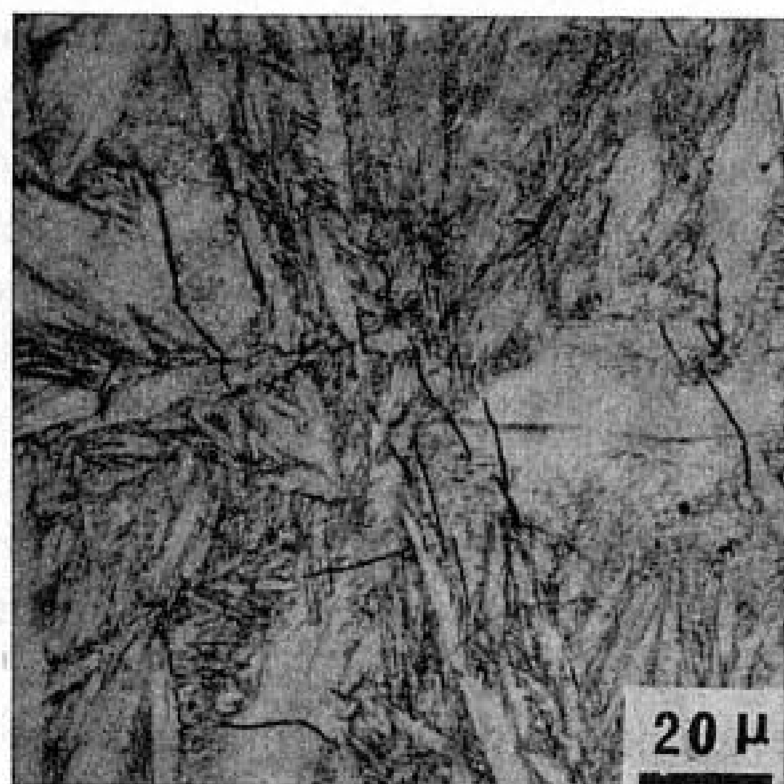


Fig. 1 *a*.

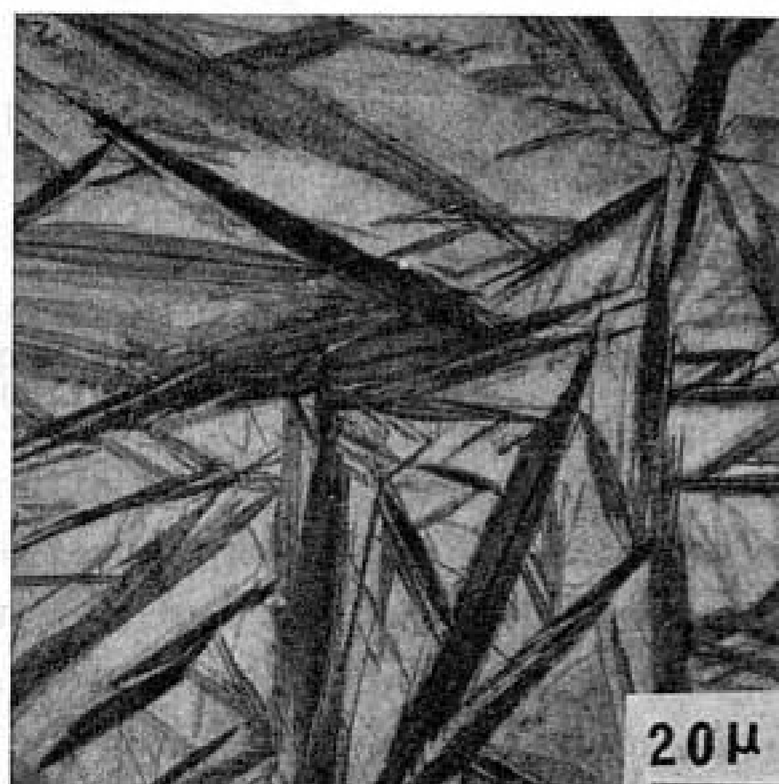


Fig. 1 *b*.

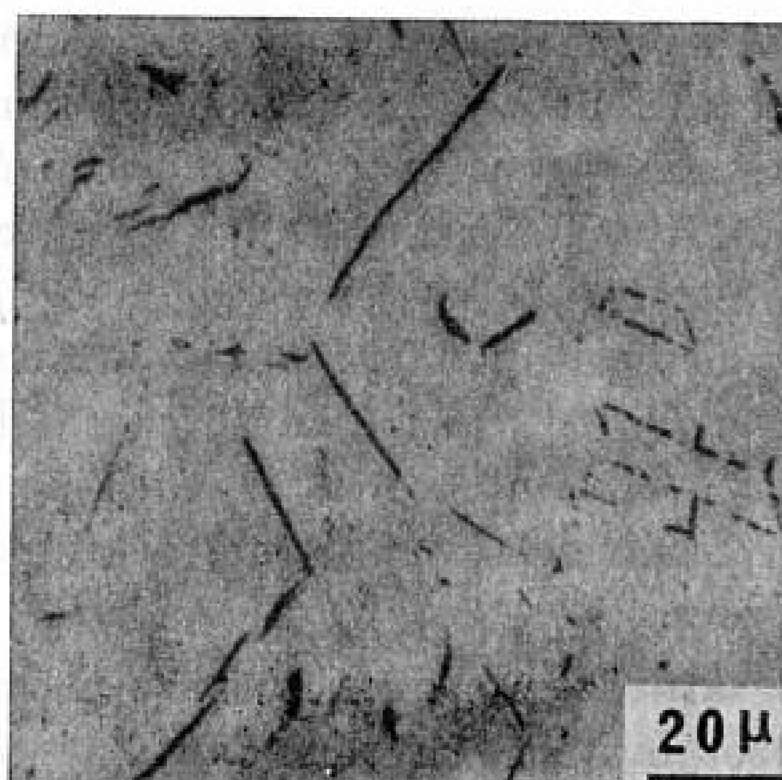


Fig. 1 *c*.

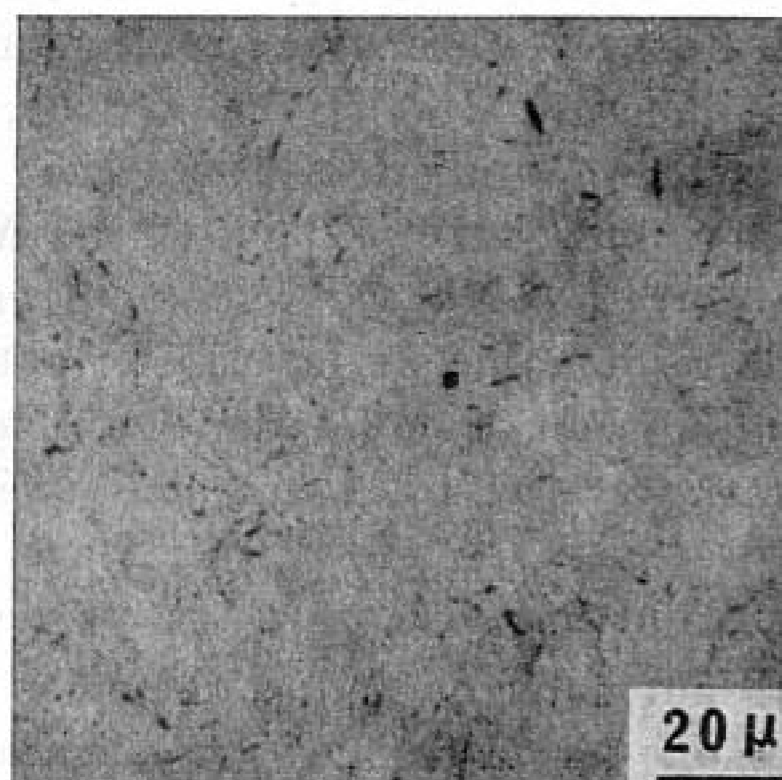


Fig. 1 *d*.

Fig. 1. — Micrographies optiques.

(*a*) Traitement A (1130°C → eau à 20°C). Attaque au nital à 4 %. Les microtapures apparaissent en noir.

(*b*) Traitement B (1130°C → alliage de Wood à 160°C puis refroidissement à la vitesse de 1°C/mn jusqu'à 20°C). Attaque au nital à 4 %. Aiguilles de martensite ayant subi un « self tempering » plus ou moins important.

(*c*) Traitement A + graphitisation à 502°C pendant 23 h. Sans attaque. Lamelles de graphite en noir.

(*d*) Traitement B + graphitisation à 502°C pendant 23 h. Sans attaque. Nodules de graphite en noir.

la température de début de graphitisation est abaissée de 50°C environ et que la période d'induction à 502°C est pratiquement nulle alors que celle de l'échantillon refroidi très lentement dans le domaine martensitique est de l'ordre de 4 h.

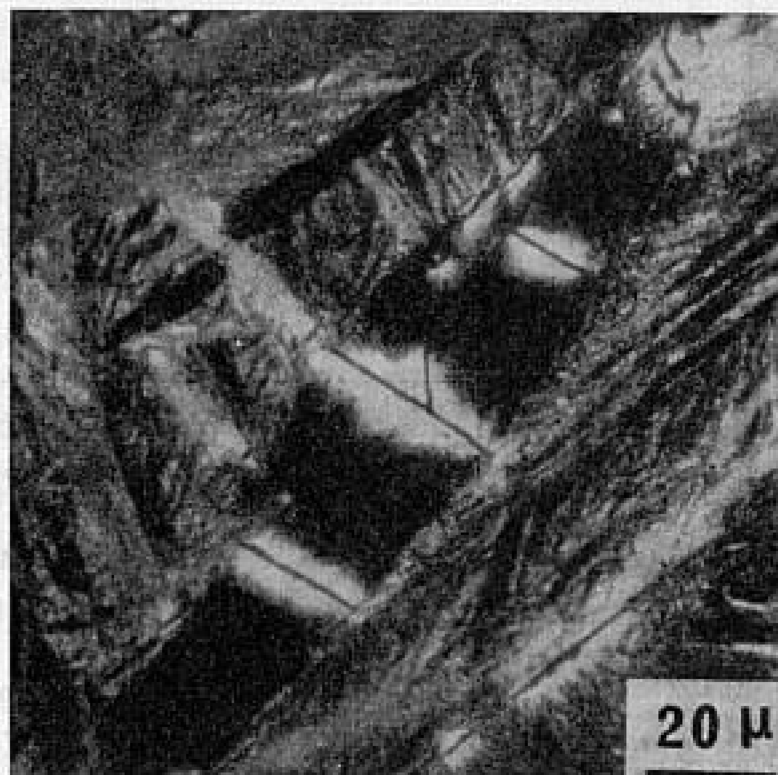


Fig. 2. — Micrographie optique.

Traitement A + graphitisation à 550°C pendant 1 h. Début de graphitisation. Lamelles de graphite cisaillant une aiguille de martensite et auréoles de ferrite autour du graphite.

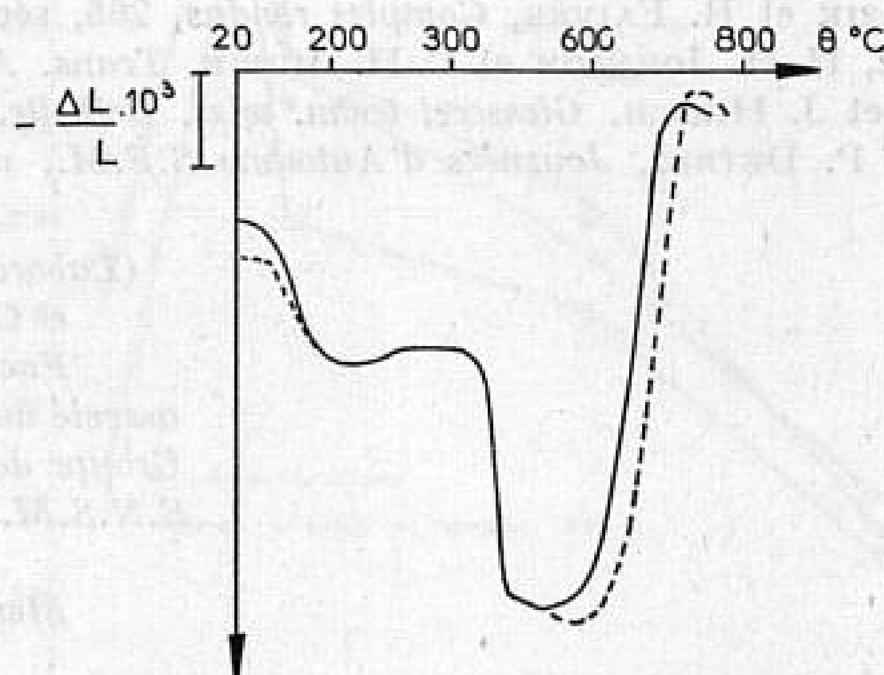


Fig. 3. — Courbes d'analyse thermodilatométrique différentielle en température croissante (v_c = 300°C/h) sur :

——— Traitement A; - - - - Traitement B.

Ces faits sont en bon accord avec l'observation de Léger et Detrez [5] selon laquelle la graphitisation des aciers hypereutectoïdes s'amorce par un dépôt de graphite en surface.

Notre travail a été volontairement limité à la germination du graphite à partir de la martensite elle-même. Il ne concerne pas la formation de

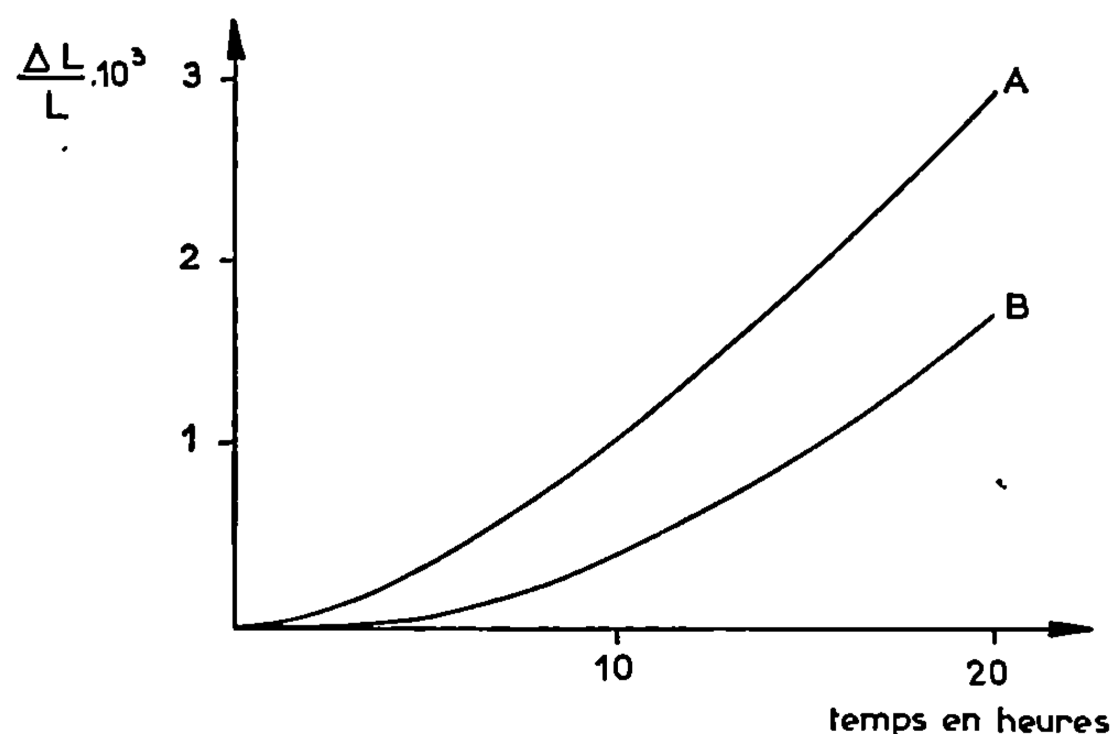


Fig. 4. — Courbes d'analyse thermodilatométrique isotherme effectuées à 502°C.
Expansion due à la graphitisation.
A. Traitement A; B. Traitement B.

germes par décomposition du carbure ε [(1), (2)] qui se produit à des températures plus élevées.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) J. Pomey, *Rev. Mét.*, 55, 1958, nos 7-8, p. 638-649 et 725-747.
(2) A. Benabderrazik et R. Faivre, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1231.
(3) H. A. Schwartz, H. H. Johnson et C. H. Junge, *Trans. Asst.*, 17, 1930, p. 383.
(4) E. Schurmann et J. Hirsch, *Giesserei techn. wiss. Beihefte*, 1966, Heft 1.
(5) M. T. Léger et P. Detrez, *Journées d'Automne S.F.M.*, 1966.

(Laboratoire de Métallurgie
et Chimie du Solide,
Faculté des Sciences,
associé au C.N.R.S. sous n° 26,
Groupe de Métallurgie physique,
E.N.S.M.I.M., parc de Saurupt,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLURGIE PHYSIQUE. — *La précipitation de revenu d'un acier au carbone peu allié après un traitement thermomécanique à haute température (T. T. M. H. T.).* Note (*) de M. **Jaime Rofes-Vernis**, transmise par M. Jacques Pomey.

En effectuant certains cycles de T.T.M.H.T. (1) sur un acier autotrempant, nous avons pu obtenir des martensites à la fois plus dures et plus ductiles que celles obtenues par traitement classique de trempe et revenu. Cette amélioration des propriétés mécaniques semble liée à l'influence du T.T.M.H.T. sur la précipitation de revenu.

L'acier étudié, de composition pondérale (en %) : C, 0,30; Cr, 0,66; Ni, 3,1; Mn, 0,27; Si, 0,28, a pour points de transformation (2) : $Ac_3 = 765°C$, $Ms = 320°C$. Il a été soumis à différents cycles de T. T. M. H. T. comportant une déformation de l'austénite à 900°C. A cet

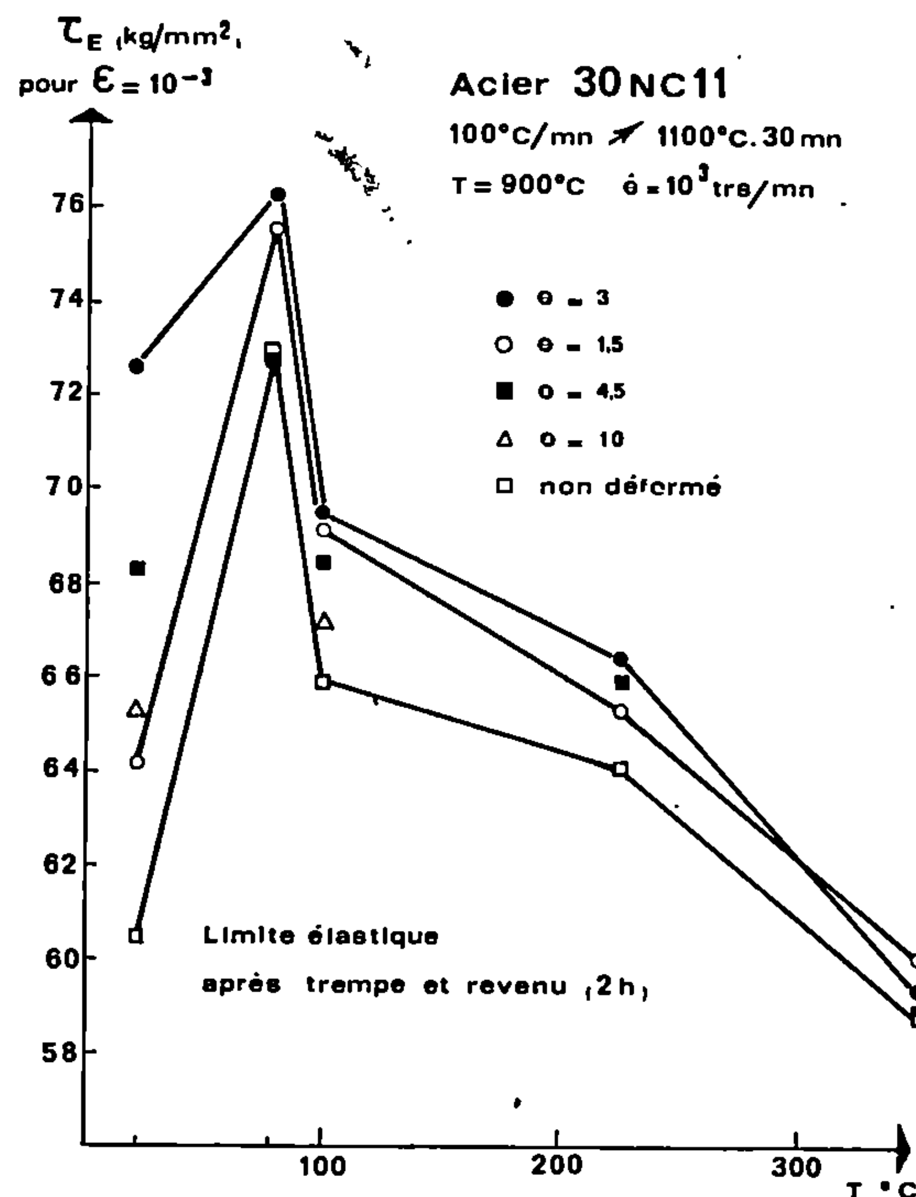


Fig. 1.

effet chaque éprouvette de torsion (3) (L = 50 mm, d = 6 mm) est chauffée à raison de 100°C/mn jusqu'à 1100°C, homogénéisée pendant 30 mn puis refroidie à 900°C en moins de 2 mn et déformée par torsion, d'un taux fixé d'avance, à la vitesse de 10^3 tr/mn [ceci est équivalent (4), pour la périphérie de l'éprouvette, à une vitesse de déformation de $4\ s^{-1}$]. Après déformation, et sans délai, l'éprouvette est trempée sur place par un flux d'eau froide sous pression, ce qui produit une vitesse de refroidissement de 900°C/s environ.

On a montré ([1]) que dans ces conditions, et pour cet acier, la déformation de 3 tr (équivalente, pour la périphérie des éprouvettes, à 43 % de réduction par laminage) est la plus grande qui puisse être appliquée sans recristallisation dynamique ([5]) appréciable de l'austénite. D'autre part, la recristallisation statique susceptible de se développer après l'arrêt de la déformation est éliminée ([6]) grâce à la trempe « sans délai » réalisée.

A titre de comparaison des éprouvettes sont soumises au même cycle de traitement thermique (T. T.), mais sans déformation à chaud.

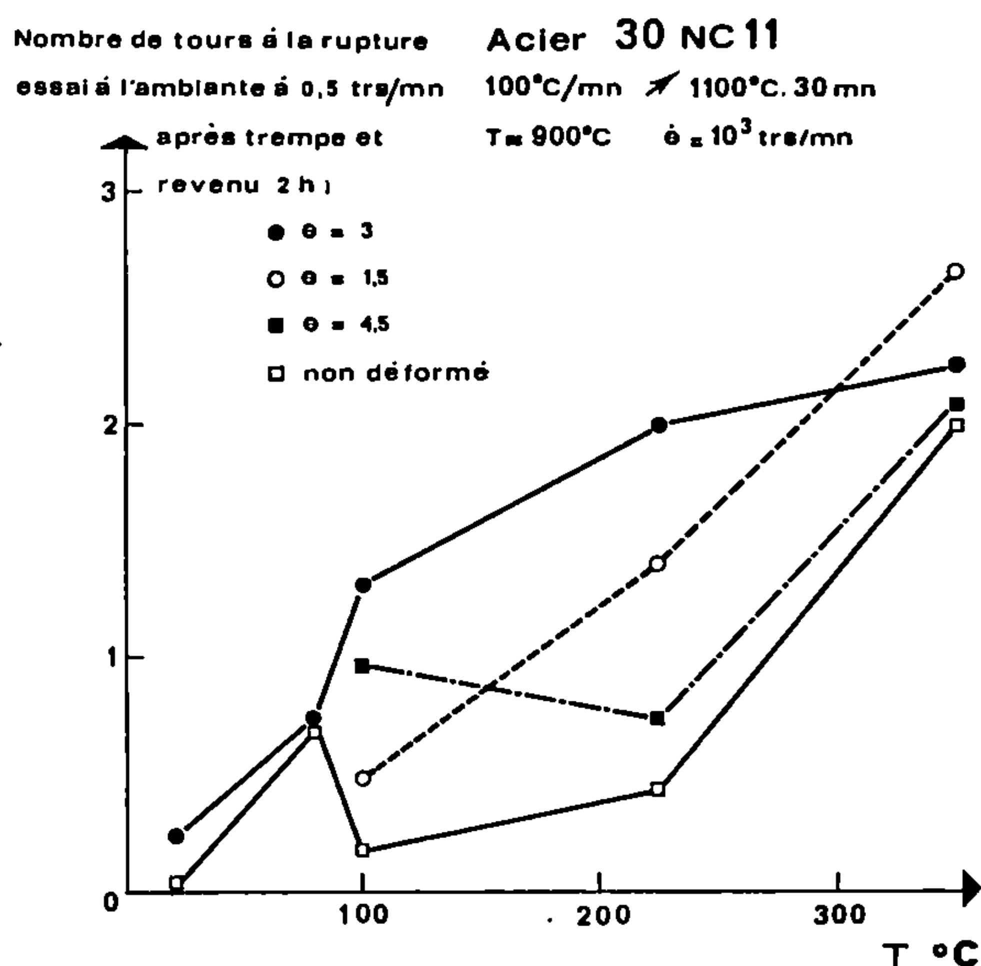


Fig. 2.

Les essais mécaniques à l'ambiante sont réalisés par torsion à la vitesse de 0,5 tr/mn, soit sur des éprouvettes brutes de trempe ou après revenu de 2 h à différentes températures.

Les observations micrographiques et radiocristallographiques ont été réalisées dans la zone périphérique des éprouvettes, là où sont imposées les conditions du travail à chaud et des essais mécaniques à l'ambiante.

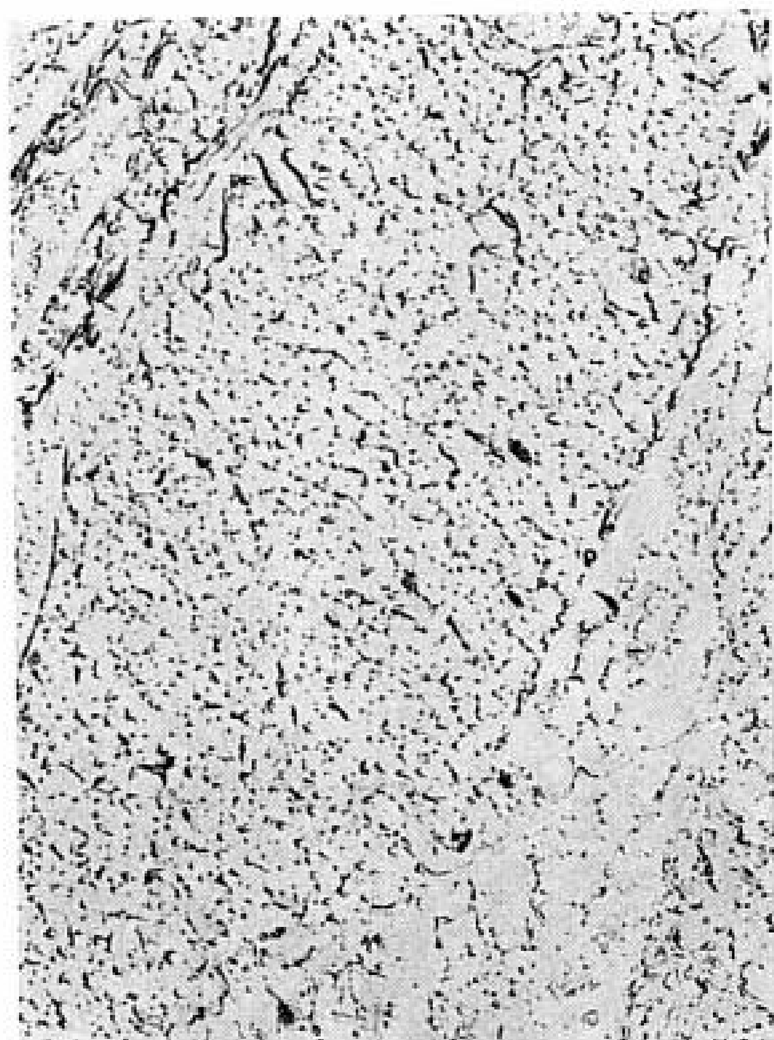
Propriétés mécaniques. — Les figures 1 et 2 donnent respectivement la limite élastique τ_e et le nombre de tours à la rupture en fonction des températures des revenus isochrones. Chaque courbe correspond à une déformation imposée à chaud. On constate que la déformation de 3 tours est celle qui donne le gain le plus grand de limite élastique et de plasti-

Explication des planches.

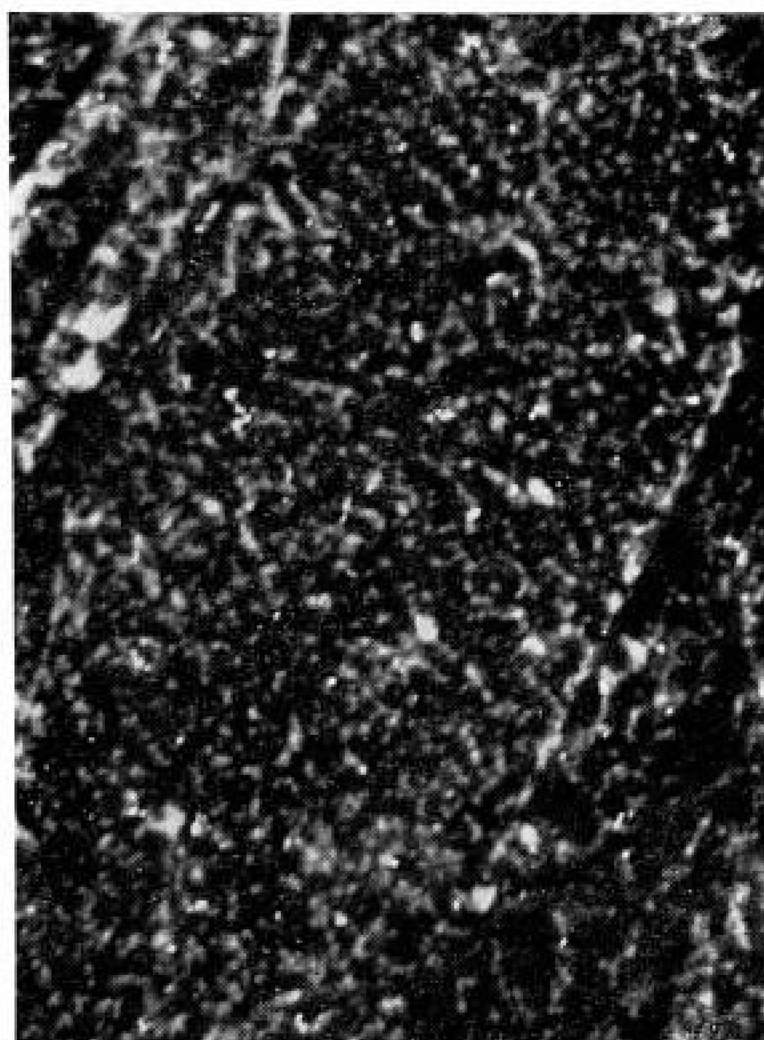
Planche I.

Structures de revenu après trempe. Répliques avec extraction.

Fig. 3. — Revenu 2 h à 80°C, fond clair (G × 17 000).
Fig. 4. — Revenu 2 h à 80°C, fond noir (G × 17 000).
Fig. 5. — Revenu 2 h à 100°C (G × 17 000).
Fig. 6. — Revenu 2 h à 350°C (G × 17 000).



3



4



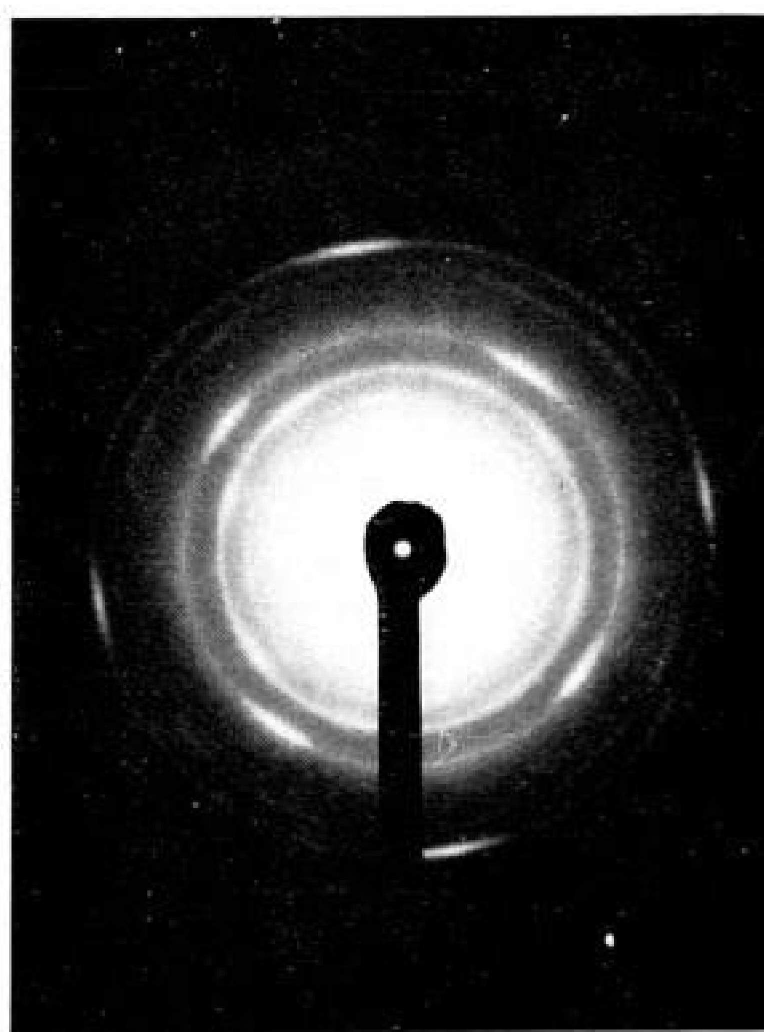
5



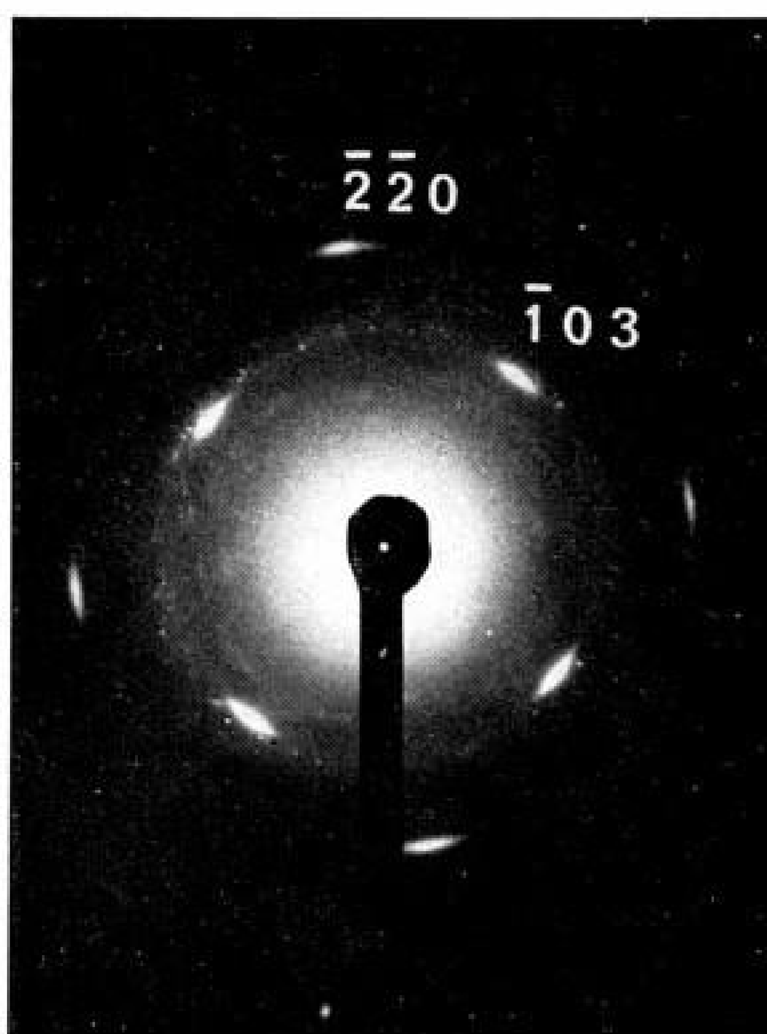
6



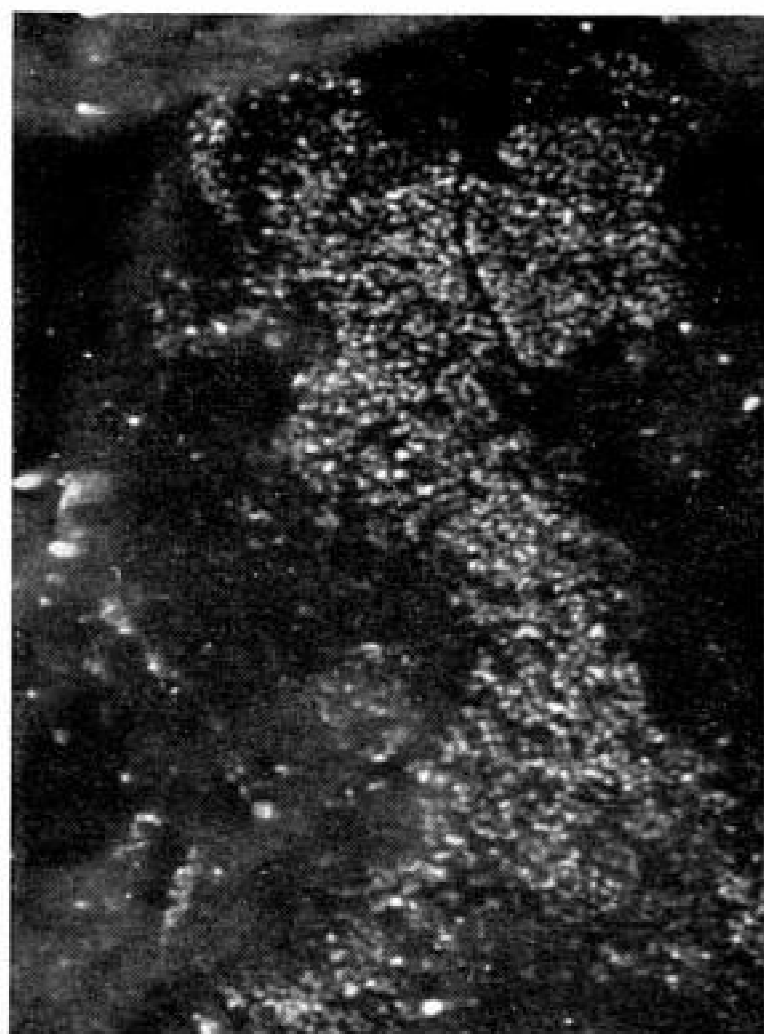
7



8



9



10

Planche II.

Structures de revenu après T.T.H.T. Répliques avec extraction.

Fig. 7. — Revenu 2 h à 350°C (G × 17 000).

Fig. 8. — Diagramme de diffraction électronique de la plage vue sur la figure 7 (cémentite).

Fig. 9. — Diagramme de diffraction électronique de la plage encadrée dans la figure 7 (cémentite).

Fig. 10. — Fond noir de cette plage, $g = (103)_C$ (G × 70 000).

cité, que ce soit à l'état trempé sans revenu ou revenu à température inférieure à 300°C. D'autre part on constate un maximum accusé de limite élastique pour le revenu à 80°C quelque soit le taux de déformation à chaud, même si celui-ci est nul (T. T. de référence). De plus la malléabilité passe par un maximum pour le revenu à 80°C dans l'acier ayant subi le T. T. de référence. Ces résultats se raccordent bien avec ceux donnés par la littérature pour des températures de revenu comprises entre 400 et 700°C [(7), (8)].

Évolution structurale par revenu. — *Après T. T.* — La thermodilatométrie montre une contraction dès 60°C. Le durcissement observé après revenu à 80°C est associé à une précipitation fine et dispersée de cémentite sous forme de particules globulaires d'environ 250 Å de diamètre (*fig.* 3 et 4). Dès 100°C les précipités apparaissent sous forme d'aiguilles (*fig.* 5) d'environ 0,2 μ de long et 200 à 400 Å d'épaisseur. Pour des revenus supérieurs à 100°C la morphologie évolue peu, néanmoins on constate en outre une précipitation assez intense aux joints des plaquettes de martensite (*fig.* 6).

Après T. T. M. H. T. (déformation : 3 tours). — La méthode de réplique employée ne nous a permis en aucun cas d'extraction significative à l'état trempé. L'aspect des répliques réalisées après revenu de 2 h à 80 et 100°C permet de soupçonner une fine précipitation intragranulaire, quoique l'extraction de ces particules s'avère être difficile. L'apparition des aiguilles de cémentite a lieu pour les températures de revenu supérieures à 200°C. Après un revenu de 2 h à 350°C la précipitation de cémentite se présente à la fois sous forme « d'amas fibreux » et de petites particules (diamètre : 100 Å approximativement) repérables seulement en fond noir (*fig.* 7 et 10). Ces petits carbures semblent garder avec la matrice une relation d'orientation du type proposé par Bagaryatskii (9) (*fig.* 8 et 9) : $(010)_\alpha // (\bar{1}\bar{1}0)_c$, $(110)_\alpha // (\bar{1}03)_c$.

Discussion des résultats obtenus : Conclusions. — Le fait que, après T. T., la précipitation ait lieu sous forme de cémentite dès les faibles températures de revenu semble être en accord avec les hypothèses émises par Roberts et coll. (10) sur la cinétique du premier stade de revenu des aciers au carbone. Ceci n'exclut pas la possibilité de l'existence d'une faible quantité de carbone précipité sous forme de carbure ε au début du revenu.

L'augmentation de la limite élastique, ainsi que celle de la ductilité, obtenue après un revenu à 80°C dans le cas du T. T., semble liée à la forme et à la répartition des précipités; car ces caractéristiques sont profondément altérées avec un revenu à température légèrement plus haute (cf. *fig.* 3 et 5), ce qui s'accompagne d'une diminution de la limite élastique et de la ductilité (cf. *fig.* 1 et 2).

L'effet du T. T. M. H. T. (déformation : 3 tours) sur la précipitation de revenu peut être caractérisé par les faits suivants :

— La formation de carbures en forme d'aiguilles et « d'amas fibreux » (*fig.* 7) est repoussée vers les températures de revenu plus élevées (rev. isochro.).

— La précipitation sous forme de particules à peu près équiaxes existe encore après un revenu à 350°C alors qu'après simple T. T. elle disparaît dès 100°C).

Quant à l'amélioration des propriétés mécaniques apportée par le T. T. M. H. T. suivi de revenu, il est tentant de la relier à ce changement de la forme et de la répartition des précipités; par contre l'amélioration des propriétés mécaniques obtenue à l'état de trempe après T. T. M. H. T. est plus difficile à interpréter en termes de précipitation.

La structure de la martensite à l'état trempé fait l'objet d'une étude (8) par rayons X [analyse de Fourier du profil de la raie (110)]. Ceci nous permet le calcul de la quantité de carbone en solution interstitielle dans les sites Z du réseau de la martensite (écart des deux composantes du doublet). On calcule aussi la largeur intégrale de la distribution des paramètres du réseau (écrouissage). Les premiers résultats de cette étude montrent que le réseau de la martensite provenant d'un T. T. M. H. T. du type décrit, présente un écrouissage supérieur à celui observé après un traitement classique de trempe. Nous pensons que cette différence de structure du réseau est à l'origine de l'accroissement de limite élastique après trempe et de la modification de la précipitation de revenu, produite par le T. T. M. H. T.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) C. Rossard et A. Le Bon, *Publ. I.R.S.I.D.*, RE-47, 1968.
(2) G. Delbart et A. Constant, *Courbes de transformation des aciers de fabrication française*, Éditions *Métaux*.
(3) C. Rossard et P. Blain, *Publ. I.R.S.I.D.*, LA-163, 1968.
(4) B. Fazan et C. Rossard, *Publ. I.R.S.I.D.*, LA-139, 1966.
(5) J. J. Jonas, C. M. Sellars et G. Mc Tegart, *Metals and Materials*, janvier 1969.
(6) C. Rossard, A. Le Bon, D. Thiveller et J. Manenc, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 66, n° 4, 1969, p. 263.
(7) M. Jaspart, G. Murry et P. Duval, *Rev. Mét.*, 64, n° 4, 1967, p. 349.
(8) A. Le Bon, J. Rofes-Vernis, C. Rossard et D. Thivellier, *Le traitement thermomécanique à haute température d'aciers autotrempants* (*Journées d'Automne de la S.F.M.* Paris, octobre 1969).
(9) Y. A. Bagaryatskii, *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 73, 1950, p. 1161.
(10) G. S. Roberts, B. L. Averbach et M. Cohen, *Trans. A.S.M.*, 45, 1953, p. 576.

(*Institut de Recherches de la Sidérurgie française.*
78-Saint-Germain-en-Laye, Yvelines.)

THERMODYNAMIQUE MÉTALLURGIQUE. — *Relations entre la géométrie des diagrammes de phases ternaires et les propriétés thermodynamiques des solutions liquides.* Note (*) de M[mes] CATHERINE CHATILLON-COLINET, GEORGETTE PETOT-ERVAS et M. PIERRE DESRÉ, présentée par M. Georges Chaudron.

Le calcul des conodes correspondant aux équilibres liquide-solide au voisinage d'un constituant pur ou d'une phase intermédiaire est développé. Une application particulièrement intéressante de ce calcul réside dans la prévision de la ségrégation des impuretés lors de la solidification des métaux.

L'insuffisance d'informations concernant les propriétés thermodynamiques des alliages ternaires à l'état solide nous a conduits à estimer dans un système ternaire les conodes correspondant aux équilibres liquide-solide au voisinage d'un constituant pur sans qu'il soit nécessaire de connaître les propriétés thermodynamiques de la phase solide. Il en résulte la possibilité de prévoir l'influence d'un troisième élément sur le coefficient de partage d'une impureté dans un solvant donné.

L'égalité du potentiel chimique de chaque constituant dans les phases liquide et solide en équilibre s'exprime à température constante par les relations différentielles suivantes :

$$d\,\Delta\overline{G}_{\langle\langle A\rangle\rangle}=d\,\Delta\overline{G}_{((A))},\qquad d\,\Delta\overline{G}_{\langle\langle B\rangle\rangle}=d\,\Delta\overline{G}_{((B))},\qquad d\,\Delta\overline{G}_{\langle\langle C\rangle\rangle}=d\,\Delta\overline{G}_{((C))}.$$

Si l'on choisit comme variables indépendantes les fractions molaires $x_{(A)}$ et $x_{(C)}$ dans la phase liquide et si l'on exprime à l'aide de la relation de Gibbs-Duhem la variation d'enthalpie libre du constituant C en fonction de celle des constituants A et B, il est possible, à partir du système constitué par les trois équations précédentes, d'exprimer la pente de la tangente à la section isotherme de la nappe liquidus, indépendamment des grandeurs thermodynamiques relatives à la phase solide :

$$(1)\qquad \frac{dx_{(A)}}{dx_{(C)}}=-\frac{\left\{\begin{array}{l}\left(\dfrac{\partial\ln\gamma_{(A)}}{\partial x_{(C)}}\right)_{x_{(A)}}(x_{(B)}x_{\langle A\rangle}-x_{(A)}x_{\langle B\rangle})\\ +\left(\dfrac{\partial\ln\gamma_{(C)}}{\partial x_{(C)}}\right)_{x_{(A)}}(x_{\langle C\rangle}x_{(B)}-x_{(C)}x_{\langle B\rangle})+x_{(B)}\dfrac{x_{\langle C\rangle}}{x_{(C)}}-x_{\langle B\rangle}\end{array}\right\}}{\left\{\begin{array}{l}\left(\dfrac{\partial\ln\gamma_{(A)}}{\partial x_{(A)}}\right)_{x_{(0)}}(x_{(B)}x_{\langle A\rangle}-x_{(A)}x_{\langle B\rangle})\\ +\left(\dfrac{\partial\ln\gamma_{(A)}}{\partial x_{(C)}}\right)_{x_{(0)}}(x_{\langle C\rangle}x_{(B)}-x_{(C)}x_{\langle B\rangle})+x_{(B)}\dfrac{x_{\langle A\rangle}}{x_{(A)}}-x_{\langle B\rangle}\end{array}\right\}},$$

où $x_{\langle A\rangle}$, $x_{\langle B\rangle}$ et $x_{\langle C\rangle}$ sont les fractions molaires dans la phase solide.

Si les variables indépendantes choisies sont les fractions molaires $x_{(B)}$ et $x_{(C)}$, un calcul analogue au précédent conduit à l'expression :

$$(2)\qquad \frac{dx_{(B)}}{dx_{(C)}} = - \frac{\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{(B)}}{\partial x_{(C)}}\right)_{x_{(B)}} (x_{\langle B\rangle} x_{(A)} - x_{(B)} x_{\langle A\rangle}) \\ + \left(\frac{\partial \ln \gamma_{(C)}}{\partial x_{(C)}}\right)_{x_{(B)}} (x_{\langle C\rangle} x_{(A)} - x_{\langle A\rangle} x_{(C)}) + x_{(A)} \frac{x_{\langle C\rangle}}{x_{(C)}} - x_{\langle A\rangle} \end{array} \right\}}{\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial \ln \gamma_{(B)}}{\partial x_{(B)}}\right)_{x_{(C)}} (x_{\langle B\rangle} x_{(A)} - x_{(B)} x_{\langle A\rangle}) \\ + \left(\frac{\partial \ln \gamma_{(C)}}{\partial x_{(B)}}\right)_{x_{(C)}} (x_{\langle C\rangle} x_{(A)} - x_{(C)} x_{\langle A\rangle}) + x_{(A)} \frac{x_{\langle B\rangle}}{x_{(B)}} - x_{\langle A\rangle} \end{array} \right\}}.$$

Dans le cas particulier des équilibres liquide-solide au voisinage du solvant B on peut écrire, en première approximation :

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{(A)}}{\partial x_{(C)}}\right)_{x_{(A)}} \simeq \left(\frac{\partial \ln \gamma_{(A)}}{\partial x_{(C)}}\right)_{x_{(A)}=0} = \varepsilon_A^C; \qquad \left(\frac{\partial \ln \gamma_{(C)}}{\partial x_{(C)}}\right)_{x_{(A)}} \simeq \varepsilon_C^C;$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{(A)}}{\partial x_{(A)}}\right)_{x_{(A)}} \simeq \varepsilon_A^A; \qquad \left(\frac{\partial \ln \gamma_{C}}{\partial x_{(A)}}\right)_{x_{(C)}} \simeq \varepsilon_A^C;$$

$$\left(\frac{\partial \ln \gamma_{(C)}}{\partial x_{(C)}}\right)_{x_{(B)}} \simeq \varepsilon_C^C - \varepsilon_A^C; \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_{(C)}}{\partial x_{(B)}}\right)_{x_{(C)}} \simeq - \varepsilon_A^C; \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_{(B)}}{\partial x_{(B)}}\right)_{x_{(C)}} \simeq 0; \quad \left(\frac{\partial \ln \gamma_{(B)}}{\partial x_{(C)}}\right)_{x_{(B)}} \simeq 0.$$

De plus, si l'on tient compte de l'équation générale :

$$(3)\qquad 1 + \frac{dx_{(A)}}{dx_{(C)}} + \frac{dx_{(B)}}{dx_{(C)}} = 0,$$

le couplage des expressions (1) et (2) conduit à la relation :

$$(4)\qquad \frac{\varepsilon_A^C [x_{(B)} x_{\langle A\rangle} - x_{\langle B\rangle} x_{(A)}] + \varepsilon_C^C (x_{\langle C\rangle} x_{(B)} - x_{(C)} x_{\langle B\rangle}) + x_{(B)} \frac{x_{\langle C\rangle}}{x_{(C)}} - x_{\langle B\rangle}}{\varepsilon_A^A (x_{(B)} x_{\langle A\rangle} - x_{\langle B\rangle} x_{(A)}) + \varepsilon_A^C (x_{\langle C\rangle} x_{(B)} - x_{(C)} x_{\langle B\rangle}) + x_{(B)} \frac{x_{\langle A\rangle}}{x_{(A)}} - x_{\langle B\rangle}} + \frac{(\varepsilon_C^C - \varepsilon_A^C)(x_{\langle C\rangle} x_{(A)} - x_{(C)} x_{\langle A\rangle}) + x_{(A)} \frac{x_{\langle C\rangle}}{x_{(C)}} - x_{\langle A\rangle}}{- \varepsilon_A^C (x_{\langle C\rangle} x_{(A)} - x_{(C)} x_{\langle A\rangle}) + x_{(A)} \frac{x_{\langle B\rangle}}{x_{(B)}} - x_{\langle A\rangle}} = 1.$$

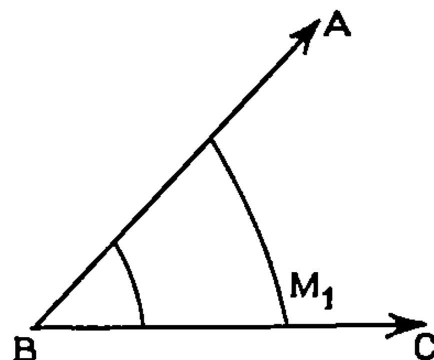
Par ailleurs, compte tenu des hypothèses précédentes, l'égalité du potentiel chimique du constituant B dans les phases en équilibre permet d'écrire

$$(5)\qquad \ln \frac{x_{(B)}}{x_{\langle B\rangle}} \simeq \frac{L_{f_B}}{RT} \, \frac{T - T_{f_B}}{T_{f_B}}.$$

Il est dès lors possible, d'après le système d'équations (4) et (5), de déterminer au voisinage d'un solvant la composition de la phase solide en équilibre avec une phase liquide de concentration donnée, de la seule

connaissance des paramètres d'interaction binaire (ε_C^C, ε_A^A) et ternaire (ε_A^C) relatifs à la phase liquide.

Il est important de remarquer que les relations (1) et (2) s'appliquent également pour un équilibre entre une phase liquide et une phase solide intermédiaire.



Par ailleurs, en éliminant le rapport $x_{\langle C \rangle}/x_{(C)}$ entre les relations (1) et (2) et en tenant compte de (3), puis en passant à la limite $x_{(C)} = 0$, on obtient la relation suivante :

$$\left(\frac{dx_{(A)}}{dx_{(C)}}\right)_{M_1} = - \frac{\left(\frac{\partial \ln \gamma_{(B)}}{\partial x_{(B)}}\right)_{x_{(A)}} - \frac{\partial \ln \gamma_{(B)}}{\partial x_{(C)}} - \frac{x_{(A)}}{x_{(B)}} \frac{\partial \ln x_{(A)}}{\partial x_{(C)}}}{\frac{\partial \ln \gamma_{(B)}}{\partial x_{(B)}} - \frac{x_{(A)}}{x_{(B)}} \frac{\partial \ln \gamma_{(A)}}{\partial x_{(A)}}}.$$

En particulier, au voisinage du métal solvant B, l'équation précédente s'écrit :

$$\left(\frac{dx_{(A)}}{dx_{(C)}}\right)_{M_1} = - \frac{\varepsilon_A^C}{\varepsilon_A^A}.$$

Cette dernière relation permet de prévoir à partir de la connaissance des paramètres d'interactions ε_A^C et ε_A^A l'influence d'une impureté sur l'évolution de la solubilité d'un soluté dans un solvant liquide donné.

Le présent calcul, appliqué à l'estimation du coefficient de partage des impuretés entre les phases liquide et solide, présente un intérêt particulier dans l'étude de la solidification des métaux.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(Laboratoire de Thermodynamique et Physicochimie métallurgiques associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G., rue Hoche, 38-Grenoble, Isère.)

PHYSICOCHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Volume spécifique partiel des polyélectrolytes.* Note de Mme **Marguerite Rinaudo** et M. **Christian Pierre**, présentée par M. Georges Champetier.

Dans ce travail nous étudions par picnométrie le volume spécifique des carboxyméthylcelluloses dans différentes conditions de force ionique extérieure et de nature du cation compensateur. Nous montrons que les valeurs expérimentales peuvent être interprétées à l'aide d'une expression que l'on propose; les résultats sont en faveur d'une association cation-polyanion faisant intervenir des paires d'ions.

Les carboxyméthylcelluloses sont des polyélectrolytes du type polycarboxylique dont on peut faire varier dans une large mesure la densité linéaire de charge; dans ce travail, nous avons étudié le volume spécifique partiel d'une carboxyméthylcellulose (CMC) de degré de substitution $\overline{DS} = 2,5$. Pour une densité de charge aussi élevée, nous avons précédemment mis en évidence une sélectivité pour les différents cations monovalents, et nous avons retenu l'hypothèse de l'existence d'une fixation sur sites avec élimination d'eau à partir des deux édifices ioniques ($—COO^-$ et cation compensateur); ceci n'est pas incompatible avec les théories électrostatiques qui prévoient l'existence de paires d'ions dans une zone de champ intense [1].

Comme le prévoit Mukerjee [2], on peut s'attendre à une modification de volume s'il y a modification des sphères d'hydratation des sites antagonistes; aussi avons-nous, comme l'avait proposé Strauss sur différents polyélectrolytes synthétiques [3], utilisé une mesure de densité pour mettre en évidence l'existence d'une association forte site-cation permettant d'interpréter la sélectivité sans que l'on puisse chiffrer le pourcentage de sites actifs affectés. Les résultats obtenus par cette technique seront comparés à ceux que nous avons obtenus par des techniques différentes [4].

Techniques expérimentales. — Les mesures de volume spécifique partiel des polyélectrolytes ont été effectuées sur des solutions de CMC-X (X = H, Li, Na, K, Cs) dans l'eau, ou en présence d'électrolyte neutre XCl.

La densité des solutions est mesurée dans un picnomètre constitué d'un réservoir de 50 ml surmonté d'un seul capillaire de 1 mm de diamètre; après équilibre de température, à $25^{\circ}C \pm 0,01$, le niveau du liquide est ajusté à un repère porté par le capillaire. Les solutions aqueuses de polyélectrolytes sont préparées selon une technique exposée précédemment [1]; la concentration des solutions de CMC-X à étudier est toujours voisine de 0,1 N (soit : 1,3 à $2,4.10^{-2}$ g/ml suivant le cation considéré).

Dans l'étude en fonction de la force ionique, l'électrolyte neutre XCl est apporté par une solution 4 N ajoutée en tenant compte du poids d'eau

dans la solution initiale de polyélectrolyte; en fait, tout se passe alors comme si le polyélectrolyte était mis en solution dans l'électrolyte de référence.

Toutes les neutralisations et additions d'électrolytes neutres sont contrôlées par pesée à $\pm 0,5$ mg.

Résultats et discussion. — Nous faisons l'hypothèse qu'il n'y a pas formation de paires d'ions avec l'ion césium peu hydraté qui nous sert de référence et nous nous proposons de suivre la modification subie par l'eau liée au site COO^- et au cation antagoniste par rapport à cette référence.

On adopte comme expression pour la valeur théorique ($\bar{v}_{th}$) du volume spécifique partiel des polyélectrolytes la relation d'additivité

$$\bar{v}_{CMC-C\,th} = \frac{\bar{v}_{CMC^-} m_{CMC^-} + \bar{v}_C m_C DS}{m_{CMC^-} + DS\, m_C},$$

avec :

$\bar{v}_C$ et m_C respectivement le volume spécifique partiel et la masse du cation C; $\bar{v}_{CMC^-}$ et m_{CMC^-}, le volume spécifique partiel et la masse de l'élément monomère sous forme dissociée.

Pour les différents cations, nous avons calculé la valeur théorique du volume partiel des CMC à l'aide de la relation précédente; nous avons utilisé les valeurs de volume partiel molaire des cations proposées par Zana [5] et déduit la valeur de $\bar{v}_{CMC^-}$ de la mesure expérimentale de $\bar{v}_{CMC-Cs}$.

Les résultats obtenus pour les différents cations monovalents et à différentes forces ioniques en sel neutre extérieur sont consignés dans le tableau et la figure après.

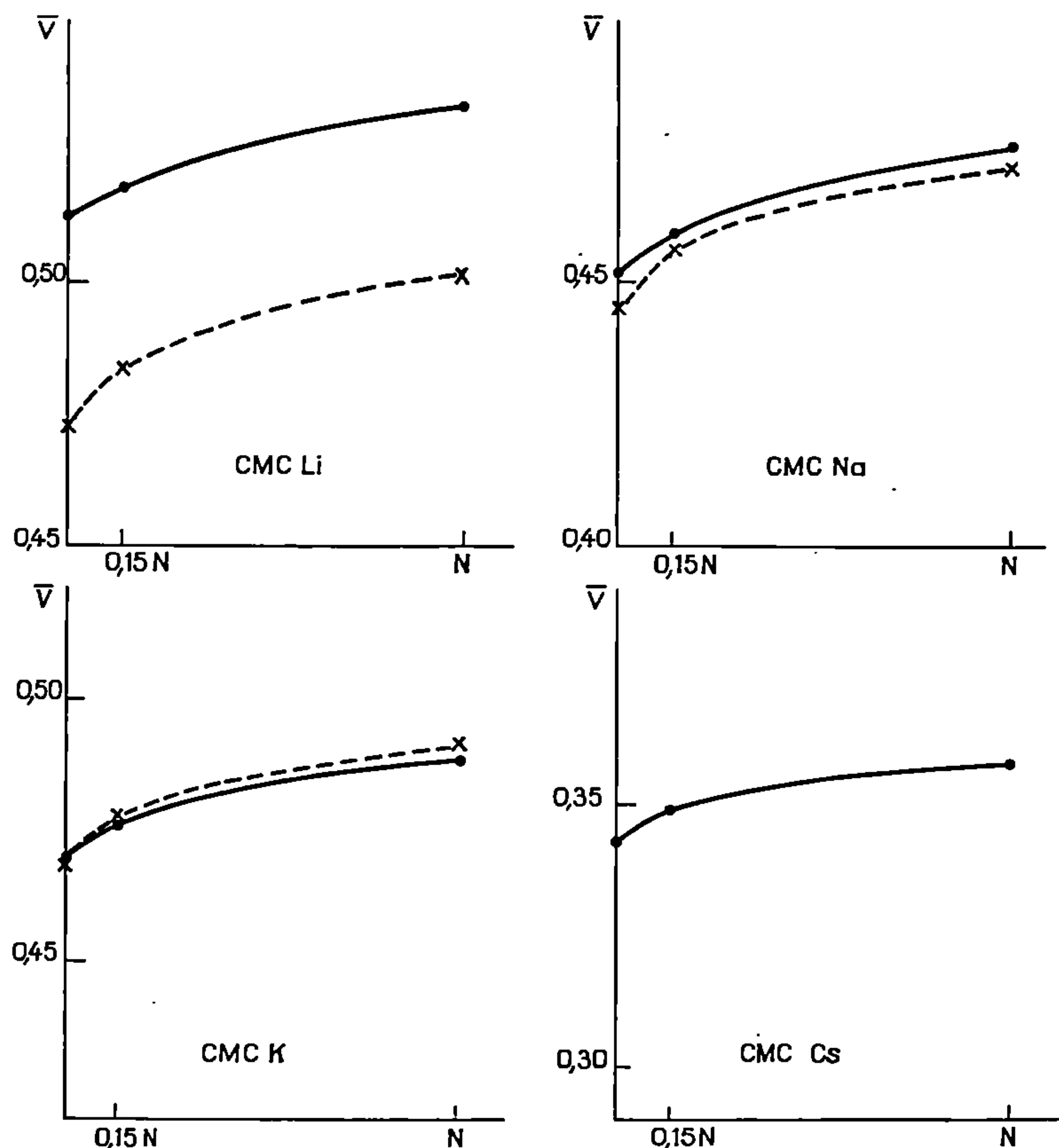
Tableau.

Volume spécifique partiel des polyélectrolytes CMC-X *en fonction de la force ionique.*

Solvant.		CMC⁻.	CMC—H.	CMC—Li.	CMC—Na.	CMC—K.	CMC—Cs.
Eau.	$\bar{v}_{exp}$	–	0,6257	0,5132	0,4521	0,4695	0,3436
	$\bar{v}_{th}$	0,5918	0,5429	0,4727	0,4435	0,4689	–
	$\Delta\bar{v}$	–	0,0828	0,0405	0,0059	0,0006	–
	$\Delta\bar{V}$	–	10,15	5,21	0,85	0,09	0 (réf)
0,15 N.	$\bar{v}_{exp}$	–	–	0,5180	0,4593	0,4761	0,3492
	$\bar{v}_{th}$	0,6035	–	0,4837	0,4563	0,4778	–
	$\Delta\bar{v}$	–	–	0,0343	0,0030	—0,0017	–
	$\Delta\bar{V}$	–	–	4,44	0,43	—0,27	0 (réf)
N.	$\bar{v}_{exp}$	–	–	0,5332	0,4758	0,4887	0,3581
	$\bar{v}_{th}$	0,6221	–	0,5014	0,4719	0,4924	–
	$\Delta\bar{v}$	–	–	0,0318	0,0039	—0,0037	–
	$\Delta\bar{V}$	–	–	4,09	0,56	—0,51	0 (réf)

De l'ensemble des résultats expérimentaux, on peut déduire certaines conclusions. Tout d'abord, en ce qui concerne la forme CMC-H, on peut

noter que le $\Delta\overline{V}$ dû à l'équilibre de fixation des protons sur le polyélectrolyte est comparable aux résultats obtenus par Michels et Zana au cours de leur étude sur les acides carboxyliques; en effet, le degré de dissociation des CMC-H dans nos conditions expérimentales de concentration étant d'environ 0,15, on peut prévoir pour une association totale une variation



Volume spécifique partiel pour différents cations compensateurs en fonction de la force ionique.
- - × - - - v théorique déduit de la relation proposée;
——•—— v expérimental.

de volume qui correspondrait bien au $\Delta V'_0$ d'un monoacide aliphatique de haut poids moléculaire [6].

Pour les différents cations monovalents, on peut déduire qu'il existe une sélectivité ionique qui conduit à l'ordre suivant par affinités décroissantes : $H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ \simeq Cs^+$; cette séquence est en très bon accord avec celle obtenue par potentiométrie et conductimétrie sur les carboxyméthylcelluloses [1]. Le cation lithium conduit à une valeur grande pour ΔV par rapport aux autres cations; ceci est comparable aux résultats obtenus sur les électrolytes simples par absorption ultrasonore par Zana et Yeager [5].

Par ailleurs, l'amplitude des variations de volume en fonction de la force ionique est analogue à ce qui a été trouvé par Cohen et Eisenberg pour un DNA (7), ce qui permet d'émettre l'hypothèse que le facteur prédominant serait les modifications de l'atmosphère des sites chargés.

Pour conclure, on peut affirmer que l'étude du volume spécifique des polyélectrolytes donne une bonne indication sur les interactions sites-cations, et qu'on mesure les modifications dans les édifices d'hydratation entre les formes dissociées et non dissociées.

(*) Séance du 15 septembre 1969.

(1) M. Rinaudo et M. Milas, *J. Chim. Phys.* (à paraître).
(2) P. Mukerjee, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 740, 744 et 943.
(3) U. P. Strauss et Y. P. Leung, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 1476.
(4) M. Milas, *Thèse Doctorat Spécialité*, Grenoble, 1969.
(5) R. Zana et E. Yeager, *J. Phys. Chem.*, 71, 1967, p. 521.
(6) R. Zana et B. Michels, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 240.
(7) G. Cohen et H. Eisenberg, *Biopolymers*, 6, 1968, p. 1077.

(Faculté des Sciences,
Centre de Recherches sur les Macromolécules végétales,
CEDEX 53, 38-*Grenoble-Gare, Isère.*)

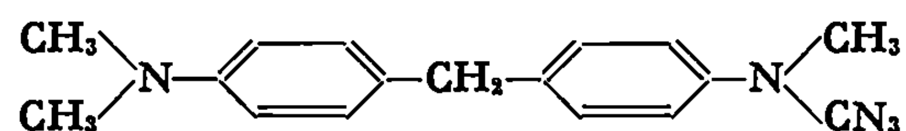
CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Mise au point d'un nouveau promoteur de polymérisation pour l'obtention de polyisoprène-1.4 de stéréorégularité contrôlée* (1). Note (*) de M. **Gilbert Friedmann** et Mme **Mathilde Brini**, présentée par M. Georges Champetier.

On a mis au point un nouveau promoteur de polymérisation de l'isoprène permettant d'obtenir un polyisoprène du type 1.4-polyisoprène à stéréorégularité contrôlée : soit de structure totalement 1.4 *cis*, soit de structure totalement 1.4 *trans*, soit de structure mixte prévisible suivant les concentrations relatives des constituants du catalyseur.

Le promoteur de polymérisation mis au moint résulte essentiellement de l'addition d'une diamine particulière à un catalyseur du type Ziegler à deux composants. Cette diamine particulière est choisie dans la classe des diamines aromatiques tertiaires.

Nous avons étudié de façon plus approfondie (2) un nouveau catalyseur à trois composants proposé pour la polymérisation à stéréorégularité contrôlée des diènes conjugués. Le catalyseur est constitué par les composés suivants :

1. triéthylaluminium;
2. tétrachlorure de titane;
3. *p*, *p'*-méthylène-bis-N, N-diméthylaniline.



L'utilisation d'amines diverses, aussi bien aromatiques qu'aliphatiques en présence de catalyseur du type Ziegler n'est pas un procédé nouveau. Ne signalons pour mémoire que les travaux de Ziegler et coll. (3) et Natta et coll. (4) : ces auteurs ont observé que l'addition de molécules donneuses d'électrons, les bases de Lewis telles que les amines, augmentent la stéréospécificité du catalyseur dit de Ziegler, et dans certains cas peuvent transformer un promoteur non stéréospécifique en un promoteur stéréospécifique. Ces additifs permettent d'autre part d'augmenter les rendements, les masses moléculaires et les vitesses de polymérisation.

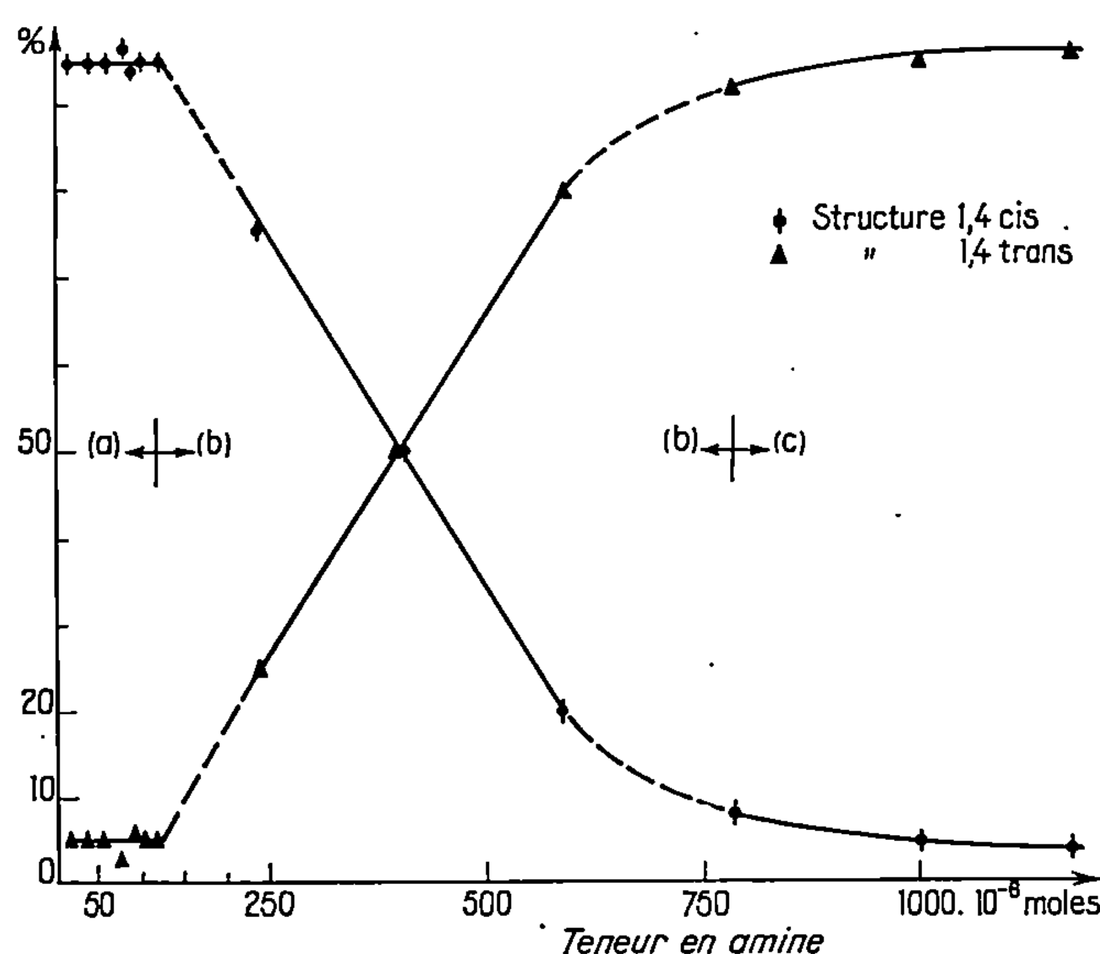
Cependant il existe une différence fondamentale entre les études antérieures et les résultats que nous exposons ici. L'originalité de ce travail consiste en l'utilisation d'une diamine aromatique bitertiaire, permettant une variation continue de la stéréospécificité du promoteur.

Ainsi, en faisant varier les proportions relatives des composants 1, 2 et 3 ci-dessus, on peut orienter sélectivement la polymérisation de l'isoprène vers un polyisoprène à structure 1.4 prédominante et à configuration, soit tout 1.4 *cis*, soit tout 1.4 *trans*, soit mixte *cis* et *trans*.

En choisissant un rapport Al/Ti constant et égal à la valeur classique voisine de 1,5, les rapports respectifs Al/amine et Ti-amine peuvent varier dans de larges limites.

Ainsi lorsqu'on fait varier les rapports Al/amine et Ti/amine entre les valeurs 23 à 0,78 et 15,9 à 0,54 respectivement, on a pu mettre en évidence que :

a. pour des rapports Al/amine et Ti/amine allant respectivement de 23 à 7,8 et de 15,9 à 5,2 on obtient un polyisoprène à plus de 95 % d'unités 1.4 *cis*;



b. pour des rapports Al/amine et Ti/amine allant respectivement de 5,8 à 1,56 et de 4,05 à 1,08 on obtient un polyisoprène comportant les structures 1.4 *cis* et 1.4 *trans* : le rapport de ces deux structures pouvant être déterminé *a priori* suivant la composition du promoteur;

c. pour des rapports Al/amine et Ti/amine allant respectivement de 1,1 à 0,78 et de 0,81 à 0,54 on obtient un polyisoprène à plus de 95 % d'unités 1.4 *trans*.

Ces indications montrent que le promoteur permet d'obtenir n'importe quel type de structure souhaitée grâce aux variations relatives des proportions des trois composants.

Les deux courbes de la figure ci-dessous font apparaître nettement le caractère sélectif du nouveau promoteur, ainsi que l'existence des trois domaines caractéristiques (*a*), (*b*) et (*c*) précités.

Les structures ont été déterminées par R. M. N. à l'aide des signaux à 1,75 et $1{,}67.10^{-6}$ dus au groupe méthyle en α de la double liaison respectivement pour les configurations 1.4 *cis* et 1.4 *trans*. Le tétraméthylsilane a été utilisé comme référence interne. On a opéré en solution dans le benzène.

La structure prédominante a été calculée d'après le spectre R. M. N. et celle présente en faibles proportions a été obtenue par différence à 100 % : le promoteur utilisé ne conduisant qu'à des polyisoprènes du type 1.4.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) Des travaux sur l'étude de la structure de promoteurs de même type sont actuellement en cours (contrat D.G.R.S.T. n° 6.902.027).

(2) G. Friedmann et M. Brini, C. N. R. S., Brevet français n° 171.237.

(3) K. Ziegler, H. Martin et J. Stebefeder, *Tetrahedron Letters*, 20, 1959, p. 12.

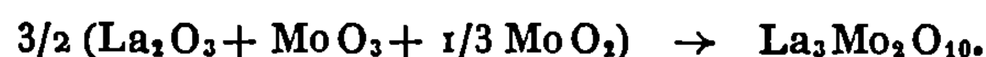
(4) G. Natta, P. Corradini, I. W. Bassi et L. Porri, *Atti. Accad. Naz. Lincei Rend. Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, 24, 1951, p. 121.

(Laboratoire de Synthèse organique,
Groupe de Chimie organique appliquée,
Laboratoire associé au C. N. R. S.,
Institut de Chimie,
1, *rue Blaise-Pascal,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure du molybdite de lanthane* $La_3Mo_2O_{10}$. Note (*) de MM. **Philippe-Henri Hubert**, **Pierre Michel** et Mme **Christiane Vincent**, présentée par M. Georges Champetier.

Le présent travail a permis d'établir la structure du bronze $La_3Mo_2O_{10}$ structure cubique à faces centrées avec distribution statistique des ions lanthane et molybdène du type CaF_2 ou Bi_4MoO_9.

1. Préparation du molybdite de lanthane $La_3Mo_2O_{10}$. — Nous préciserons d'abord les conditions d'obtention de ce molybdite déjà signalé par l'un de nous [(1), (2)]. Nous l'avons préparé en chauffant sous vide secondaire dynamique ou sous argon pur et sec à 1250°C, pendant 1 h environ, le mélange d'oxydes selon la réaction



$$3/2\,(La_2O_3 + MoO_3 + 1/3\,MoO_2) \rightarrow La_3Mo_2O_{10}.$$

Comme il importe d'éviter la volatilisation du trioxyde MoO_3, on doit réaliser une montée de température très rapide (1250°C en 20 mn); dans ces conditions, les oxydes La_2O_3 et MoO_3 réagissent d'abord avant 500°C environ. On peut également, avec plus de sécurité, préparer d'abord le molybdate La_2MoO_6 par chauffage à l'air à 1000°C des oxydes La_2O_3 et MoO_3, puis réaliser ensuite la réaction sous vide ou sous argon de ce molybdate avec MoO_2.

La vitesse de formation du molybdite augmente naturellement au-delà de 1250°C, mais si l'on dépasse 1300°C, les phénomènes de fusion, de décomposition ou de sublimation du produit sont à craindre. Le molybdite $La_3Mo_2O_{10}$ obtenu ainsi se présente sous forme d'une poudre noire dont la masse spécifique, déterminée par pycnométrie sous vide dans la décaline ou le xylène, a été trouvée égale à $5{,}9 \pm 0{,}1$ à 25°C. Ce molybdite est peu hygroscopique.

2. Étude de la structure du molybdite de lanthane $La_3Mo_2O_{10}$. — Nous avons utilisé un diffractomètre « Siemens », à cathode de cuivre ($\lambda K_{\alpha_1} = 1{,}54$ Å) et équipé d'un compteur à scintillations. Le dispositif d'avancement, pas à pas, nous a permis d'étudier le profil de chaque raie, de déterminer avec précision l'angle θ de diffraction et le paramètre de la maille élémentaire du réseau. Cette maille est cubique et de paramètre $a = 5{,}61 \pm 0{,}01$ Å. La détermination du contenu de la maille, en tenant compte de la masse spécifique, nous a donné $n = 0{,}81$ (nombre de molécules par maille), d'où la formule $La_{2,4}Mo_{1,6}O_8$. Cette structure est isotype de Bi_4MoO_9 (fiche A. S. T. M. 12-149). Le molybdène dans notre composé se présente sous deux états d'oxydation : Mo^{4+} et Mo^{6+}. La formule s'écrit donc $La^{3+}_{2,4}Mo^{4+}_{0,4}Mo^{6+}_{1,2}O^{--}_8$.

TABLEAU.

h k l.	d (Å) observée (K_{α_1}, K_{α_2}).	d (Å) calculée.	$\frac{I}{I_0}$ observé.	$\frac{I}{I_0}$ calculé.
1 1 1	3,2475	3,2389	100	100
2 0 0	2,8098	2,8050	39,2	31,8
2 2 0	1,9868 / 1,9819	1,9834	54,3	52,6
3 1 1	1,6919 / 1,6879	1,6915	49,2	43,9
2 2 2	1,6215 / 1,6170	1,6195	14,8	8,5
4 0 0	1,4029 / 1,3999	1,4025	7,2	8,0
3 3 1	1,2876 / 1,2840	1,2870	23,0	17,5
4 2 0	1,2553 / 1,2522	1,2544	17,5	11,7
4 2 2	1,1460 / 1,1430	1,1451	15,7	16,6
5 1 1 / 3 3 3	1,0802 / 1,0775	1,0796	16,5	14,3
4 4 0	0,9921 / 0,9897	0,9917	4,9	6,1
5 3 1	0,9487 / 0,9463	0,9482	19,4	18,6
4 4 2 / 6 0 0	0,9354 / 0,9332	0,9350	11,8	8,9
6 2 0	0,8873 / 0,8851	0,8870	11,0	12,8
5 3 3	0,8557 / 0,8553	0,8555	10,6	10,0
6 2 2	0,8459 / 0,8438	0,8457	10,7	9,0

L'étude des différentes raies observées montre une extinction systématique pour les réflexions qui présentent des indices n'ayant pas la même parité, ce qui nous amène à considérer un mode de réseau à faces centrées. Nous proposons le groupe d'espace F*m* 3*m*.

Le tableau résume nos principaux résultats. Nous y avons fait figurer :

— dans la deuxième colonne, les valeurs de d_{hkl} observées à partir de la détermination des différents angles θ lors de l'enregistrement du profil de chaque raie par la méthode d'avancement pas à pas en tenant compte

du dédoublement de la raie K_α du cuivre et de l'importance du fond continu;

— dans la troisième colonne, les valeurs de d_{hkl} calculées à partir d'une maille idéale;

— dans la quatrième colonne, le rapport I/I_0 des intensités des différentes raies comparées à la raie la plus intense d'intensité I_0 (réflexion 111). Ces intensités ont été calculées au moyen des facteurs de structure expérimentaux déterminés à partir de l'enregistrement du nombre d'impulsions, en tenant compte en particulier du facteur de polarisation de Lorentz et du facteur de température de Debye et Waller (le coefficient B moyen a été obtenu par la méthode graphique de Wilson et Harker et est égal à 0,25);

— dans la cinquième, le rapport I/I_0 calculé à partir d'une structure théorique dans laquelle nous avons dû prendre pour calculer les facteurs de structure théoriques un effet moyen dû à la répartition statistique des ions lanthane et molybdène dans la maille. Le coefficient de reliabilité est égal à $R = 0{,}091$.

Grâce à l'emploi d'un photosommateur von Eller, nous avons effectué une projection de Patterson sur le plan (001) pour mettre en évidence les atomes du composé à partir des carrés des facteurs de structure F^2_{hk0} et des facteurs de structure F_{hk0}. A partir de cette projection, une hypothèse a été émise et la densité électronique a pu être observée en utilisant les facteurs de structure et leurs phases correspondantes.

Finalement, d'après ces projections, nous avons abouti aux conclusions suivantes : les huit atomes d'oxygène se placent dans les sites tétraédriques (8 *c*) et nous avons une distribution statistique des ions La^{3+}, Mo^{4+}. et Mo^{6+} dans les sites à l'origine de la maille cubique à faces centrées (4 *a*)

$$O^{2-}\left\{\begin{array}{c}1/4,\ 1/4,\ 1/4\\ .\\ 3/4,\ 3/4,\ 3/4\end{array}\right. \quad \left.\begin{array}{c}La^{3+}\\ Mo^{4+}\\ Mo^{6+}\end{array}\right\}\ 0,\ 0,\ 0.$$

Nous avons, d'autre part, vérifié que les distances interatomiques correspondant à cette structure (2,43 Å) sont compatibles avec les rayons ioniques des éléments.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) PHILIPPE-H. HUBERT, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 3677.
(2) PHILIPPE-H. HUBERT, *Comptes rendus*, 264, 1967, p. 1600.

(*Chaire de Chimie minérale et Laboratoire de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Lyon, 43, boulevard du Onze-Novembre 1918, 69-Villeurbanne, Rhône.*)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Étude, par spectrophotométrie ultraviolette dans* KSCN *fondu, de la complexation de quelques cations métalliques.* Note (*) de MM. **Gabriel Tridot, Jacques Nicole, Jean Hennion** et **Régis Pelleriaux**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude, dans le thiocyanate de potassium fondu à 190°C, de la complexation des ions du fer bivalent, du cobalt bivalent et du nickel par le sel tétrasodique de l'EDTA, met en évidence les complexes 1-1 de pK respectifs 5,1, 5,4 et 5,8.

Les sels fondus constituent l'une des grandes classes de solvants. Ils ont fait récemment l'objet de nombreuses études, en particulier pour la détermination de la composition et de la stabilité de complexes préparés dans ces nouveaux milieux. Les complexes du fer II, du cobalt II et du

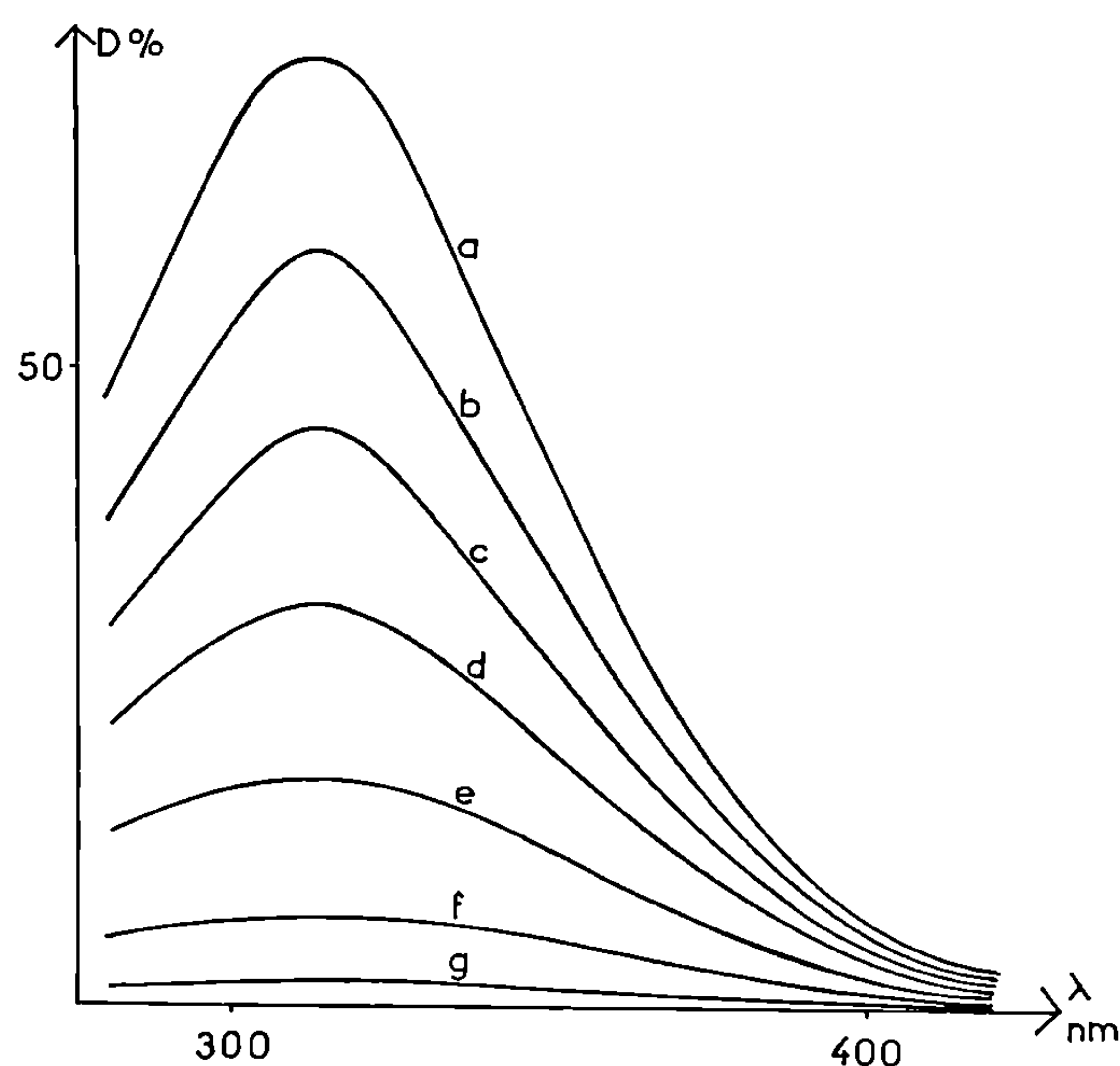
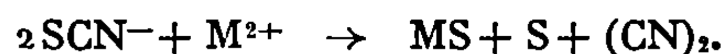


Fig. 1. — Courbe D % = $f(\lambda)$: méthode des variations successives, valeurs des rapports EDTA/Ni.
(*a*) 0,0; (*b*) 0,2; (*c*) 0,4; (*d*) 0,6; (*e*) 0,8; (*f*) 1,0; (*g*) 1,2.

nickel avec le sel tétrasodique de l'EDTA sont étudiés par spectrophotométrie ultraviolette dans le thiocyanate de potassium fondu à 190°C.

Le thiocyanate choisi, purifié et finement broyé, est séché 24 h à l'étuve puis conservé en dessiccateur sous vide jusqu'à utilisation.

Le sel est maintenu à une température légèrement supérieure à son point de fusion (173°C); la décomposition avec production de soufre, qui se produit vers 275°C, a lieu à une température inférieure si des ions métalliques sont présents en concentration importante (0,1 M) :



$$2\,SCN^- + M^{2+} \rightarrow MS + S + (CN)_2.$$

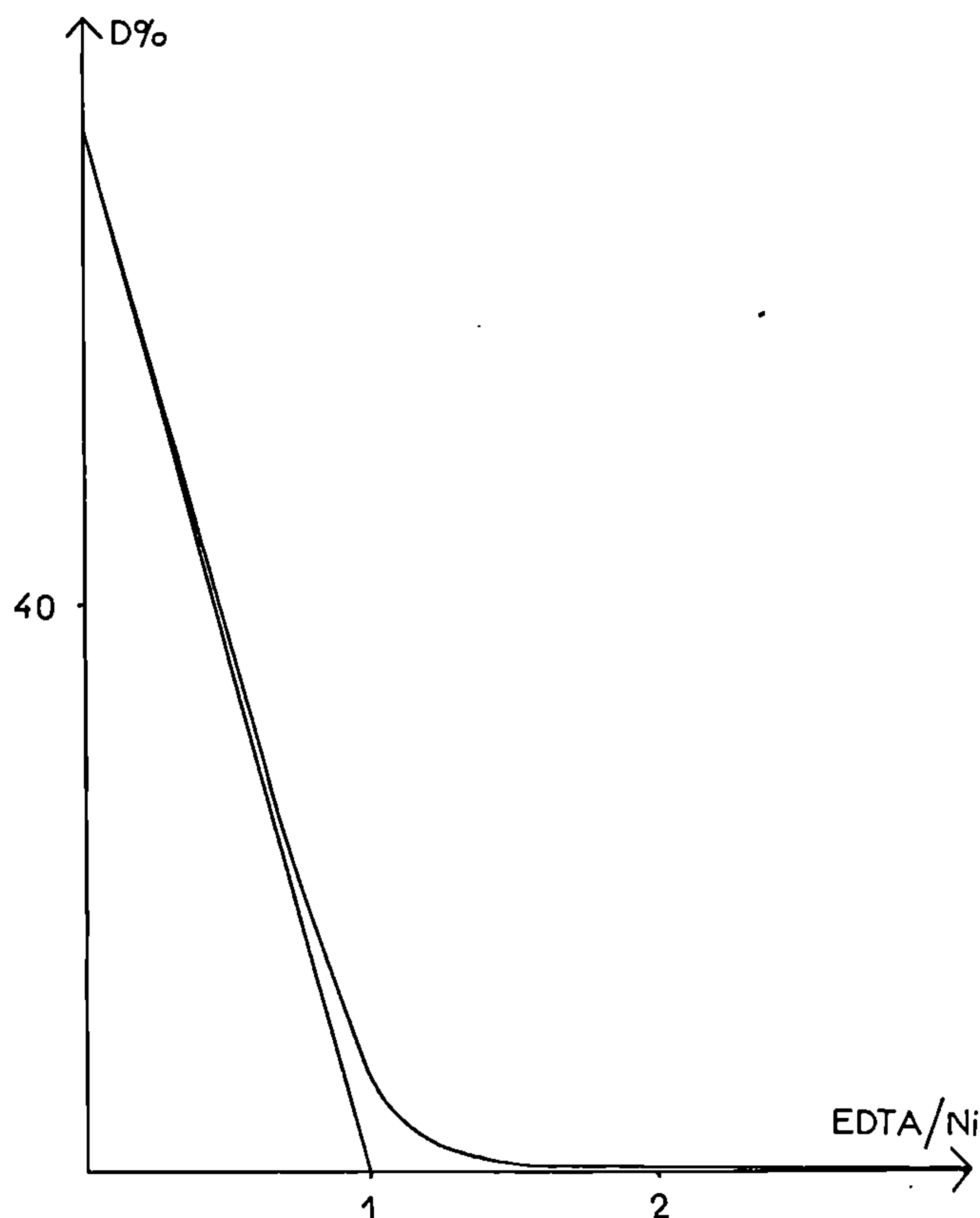


Fig. 2. — Courbe D % = f(EDTA/Ni) = méthode des variations successives.

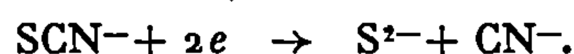
Des précautions doivent être également prises afin d'éviter :

— d'une part, l'oxydation du solvant :



$$2\,SCN^- - 2e \rightarrow (SCN)_2 \rightarrow 2\,S + (CN)_2;$$

— d'autre part, sa réduction :



$$SCN^- + 2e \rightarrow S^{2-} + CN^-.$$

L'emploi du sel tétrasodique de l'EDTA, stable à température élevée, permet une comparaison avec les résultats obtenus en milieu aqueux [3].

Les cations étudiés se dissolvent très facilement dans le thiocyanate avec formation de complexes colorés; de plus, ils donnent des complexes bien connus avec l'EDTA. Ces cations sont introduits à l'état de sulfates afin d'éviter toute oxydation du solvant.

Des études sur les complexes EDTA-Fe II, Co II, Ni ont permis de connaître leur stabilité thermique [[4], [5]] en particulier à la température de 190°C.

L'étude spectrophotométrique est réalisée sur un appareil « Graphi-Spectral Jouan », la température d'utilisation, relativement basse, évitant l'intervention du corps noir, et par suite, des modifications dans le principe

de l'appareil. Un faisceau monochromatique traverse alternativement les cuves de mesure et de référence grâce à un système de miroirs : l'égalité des flux lumineux est obtenue par la rotation de deux persiennes sur le trajet des faisceaux : l'une sert au tarage optique et l'autre détermine la mesure.

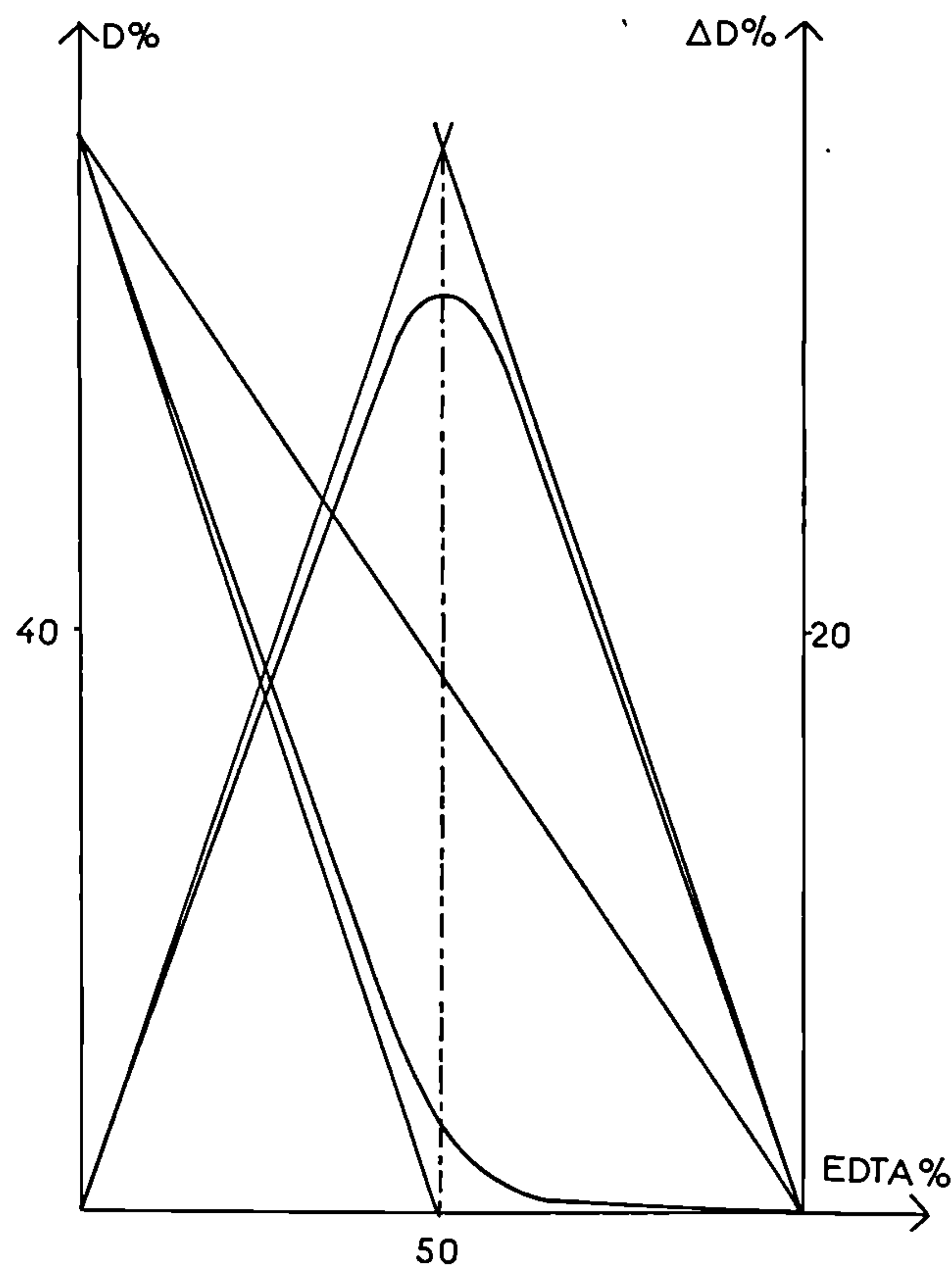


Fig. 3. — Courbe D % = *f*(EDTA %) = méthode des variations continues.

Les cellules utilisées, d'une épaisseur de 10 mm, sont en quartz, et placées dans un four permettant le passage des rayons lumineux. Les cuves sont soudées à des tubes de quartz, ce qui permet de travailler sur des quantités raisonnables de produits.

Lorsque la fusion est obtenue, par barbottage d'azote sec et désoxygéné, la solution est dégazée et homogénéisée. Pour le fer II et le nickel, la concentration choisie est $1,5.10^{-4}$ ions-g/l pour la méthode des variations successives; cette même concentration représente la concentration totale (cation + complexant) dans la méthode des variations continues. Pour le cobalt II, elle est de 10^{-4} ions-g/l.

La formation des complexes est suivie par modification des spectres en fonction de l'addition d'EDTA et en traçant une courbe de variations continues pour chaque cation.

Sur la figure 1 est reportée la variation de la densité optique en fonction de longueur d'onde lors de l'addition d'EDTA au cation Ni II. Les longueurs d'onde caractéristiques sont : 292 nm pour le fer, 312 nm pour le nickel et 323 nm pour le cobalt.

La figure 2 traduit l'évolution du spectre à 312 nm en fonction du nombre d'équivalents d'EDTA ajoutés. La courbe présente une cassure pour le rapport 1/1. Des courbes semblables s'obtiennent avec le fer et le cobalt.

La méthode des variations continues, réalisée avec la même longueur d'onde, confirme les résultats ci-dessus (*fig.* 3) et permet de calculer les constantes de dissociation de ces complexes. Le tableau suivant résume les constantes pour les milieux aqueux et KSCN fondu.

	Fe II.	CO II.	Ni II.
K dans H_2O à 25°C	$5{,}0.10^{-15}$	$6{,}3.10^{-17}$	$2{,}5.10^{-19}$
K dans KSCN à 190°C	$7{,}9.10^{-6}$	$4{,}2.10^{-6}$	$1{,}5.10^{-6}$
pK dans H_2O à 25°C	14,3	16,2	18,6
pK dans KSCN à 190°C	5,1	5,4	5,8

Il ressort de ces résultats que les ions suivent l'ordre établi en milieu aqueux mais que les constantes sont nettement plus grandes dans KSCN fondu alors qu'elles étaient de même ordre de grandeur dans la complexation par CN^- [(6), (7)]. Des études comparatives sont en cours dans ce même milieu entre les agents complexants unidentés et polydentés.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) G. METZGER, Rapport C. E. A. R 2566, 1964.
(2) BERSWORTH CHEMICAL Co., *The Versenes*, Technical Bulletin n° 2, Framingh Am., Mass, 1953.
(3) D. VAN NOSTRAND Co, *The analytical uses of Ethylene Diamine Tetraacetic Acid*, Prince Town, New Jersey, chap. 1.
(4) G. SCHWARZENBACH et J. HELLER, *Helv. Chim. Acta*, 34, 1951, p. 576-591.
(5) T. R. BHAT et R. KRISHNA IYER, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 29, 1967, p. 179-185.
(6) J. HENNION, J. NICOLE et G. TRIDOT, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 831.
(7) A. ELUARD et B. TREMILLON, *J. Electroanal. Chem.*, 13, 1967, p. 208-226.

(*Laboratoire de Chimie analytique,*
École Nationale Supérieure de Chimie de Lille,
B. P. n° 40, 59-*Annappes, Nord.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Méthode et appareillage pour la préparation de monocristaux de gallium.* Note (*) de M. **Pierre de la Bretèque**, présentée par M. Georges Chaudron.

Un appareillage original est décrit, pour la préparation de grands monocristaux orientés de gallium. Il utilise le principe du tirage de monocristaux, modifié pour refroidir à une température constante une portion de longueur constante du monocristal. La température du gallium liquide est régulée à $\pm$0,02°C près, celle du fluide de refroidissement à $\pm$0,5°C près et le tirage est effectué sous une couche d'un mélange glycérine-acide sulfurique. Cet appareil permet notamment la purification poussée du gallium dans des conditions bien reproductibles.

La préparation de monocristaux d'un corps est nécessaire pour l'étude des propriétés intrinsèques de ces cristaux; elle est également souvent utilisée comme moyen de purification poussée.

C'est dans ce double but que nous avons étudié un appareillage pratique pour l'obtention de monocristaux de gallium d'orientation connue. Nous avons notamment visé à obtenir des cristaux très réguliers, de façon reproductible, sans intervention d'un opérateur au cours de la croissance cristalline.

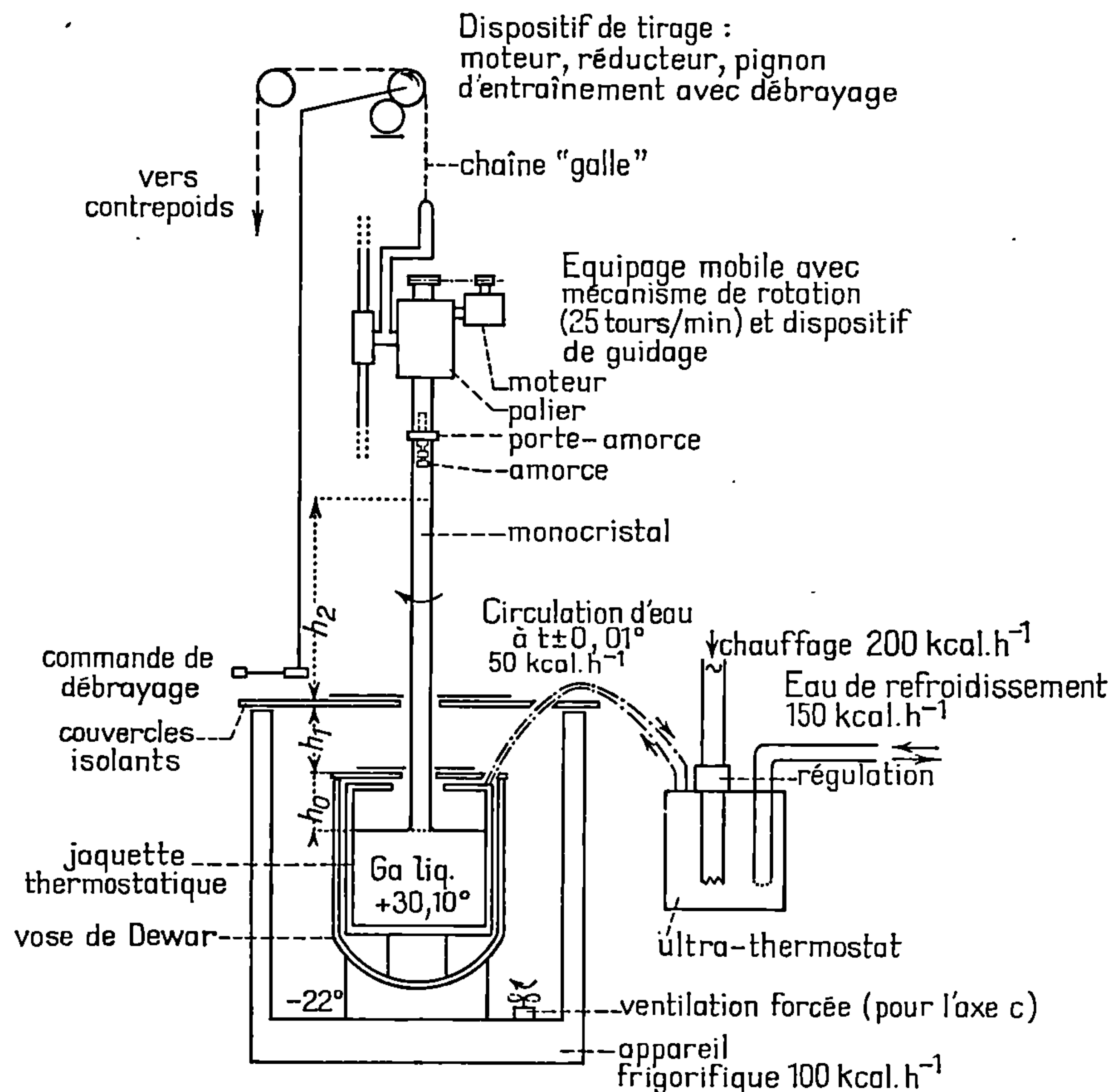
La cristallisation peut être effectuée à partir des corps fondus, de solutions ou de phases gazeuses; dans le cas du gallium, comme pour beaucoup d'autres métaux, l'une des meilleures voies est la cristallisation à partir du corps fondu. La préparation de monocristaux par solidification de la phase fondue peut être réalisée par divers procédés, pouvant se rattacher aux méthodes de Bridgman ([1]), de Stockbarger (« méthode à deux fours ») ([2]), de Guire et Weiser (« méthode à gradient de température ») ([3]), de Czochralski ou Kyropoulos (« tirage de monocristaux ») [([4]), ([5])], de Pfann (« zone fondue ») ([6]), enfin de Keck et Golay (« zone flottante ») ([7]).

Les méthodes de tirage de monocristaux ou de zone flottante entraînent le moins de contacts avec les récipients; ces contacts sont à éviter car ils sont une source de pollution et de défauts de cristallisation et de plus, dans le cas du gallium, une source de difficultés dues à sa dilatation lors de la solidification. Nous avons constaté par l'expérience que la méthode de la zone flottante n'est pas applicable au gallium, sa tension superficielle étant insuffisante pour maintenir suspendue une zone, même étroite, entre deux barreaux du solide.

Aussi avons-nous retenu le principe du « tirage de monocristaux ». Il avait d'ailleurs déjà été préconisé pour le gallium par Harper ([8]), avec un appareillage dérivé de celui de Kyropoulos, c'est-à-dire comportant un porte-amorce refroidi.

Mais que ce soit avec l'appareil de Czochralski (sans refroidissement du porte-amorce) ou avec ceux de Kyropoulos et Harper, l'on ne peut pas obtenir, sans intervention d'un opérateur, de monocristaux de grandes

dimensions et de section constante. En effet, dans le cas de l'appareil de Czochralski, les calories dues à la solidification du gallium sont évacuées dans l'atmosphère de façon non définie et variable avec la longueur et la section du monocristal; pour maintenir à peu près constante cette section l'on doit agir fréquemment sur la température de la phase liquide. Dans les



deux autres cas — Kyropoulos et Harper — le porte-amorce refroidi s'éloignant progressivement de l'interface liquide-solide, l'on devra également faire varier la température du liquide, l'efficacité du refroidissement du porte-amorce diminuant très rapidement jusqu'à devenir nulle pour un cristal de quelques centimètres de longueur. D'ailleurs, ainsi que nous l'avons constaté par l'expérience il est très difficile, même par une surveillance constante, avec de fréquentes corrections de température, de maintenir à une valeur à peu près constante le diamètre du cristal; celui-ci tend, soit à se couper, soit à s'élargir excessivement puis à former des dendrites.

Pour éviter ces inconvénients il nous a alors paru nécessaire de refroidir *à une température définie et constante*, une portion *de longueur constante* du monocristal. La figure représente un appareil conçu selon ce principe.

Du point de vue thermique, l'on y rencontre les phases suivantes :

— une phase de gallium liquide, maintenue à une température constante supérieure au point de fusion du gallium (qui est de 29,78°C);

— une hauteur h_0 de solide monocristallin, de température peu inférieure au point de fusion;

— une hauteur h_1, constante, de solide monocristallin, refroidi par le fluide environnant;

— un fluide de refroidissement — air ou azote — à une température nettement inférieure au point de fusion du gallium;

— enfin une hauteur h_2, variable, de solide monocristallin, à température ambiante constante.

Le calcul permet de déterminer approximativement les quantités de chaleur mises en jeu pour produire un monocristal de diamètre déterminé. L'expérience nous a d'autre part montré que, pour obtenir un monocristal régulier, l'on a intérêt à augmenter l'inertie thermique de l'ensemble, en augmentant la température de la phase liquide et en diminuant celle du fluide de refroidissement. Les quantités de chaleur indiquées sur le schéma ont été ainsi déterminées; elles correspondent à un cristal de 40 mm de diamètre, croissant de 20 mm/h.

Le gallium étant très anisotrope [le rapport des conductibilités thermiques selon les axes *b* (maximum) et *c* (minimum) est de 5,5], la conduction dans le monocristal sera fortement influencée par son orientation. Ainsi, pour obtenir un monocristal selon un axe *c* l'on doit travailler avec un fluide de refroidissement à plus basse température et surtout avec une vitesse plus élevée de ce fluide que pour des cristaux selon les axes *a* ou *b*; on utilise pour cela des ventilateurs placés dans l'enceinte froide.

L'appareil de tirage, représenté sur la figure, comprend les parties principales suivantes (la réalisation pratique de l'appareil ainsi que la méthode de préparation des amorces orientées feront l'objet d'une publication plus détaillée) :

— une jaquette thermostatique, récipient contenant le gallium liquide, possédant une double paroi parcourue par un courant d'eau à température convenable;

— un « ultra-thermostat » fournissant ce courant d'eau;

— un appareil frigorifique;

— un ensemble mécanique destiné au tirage, comprenant un moteur à vitesse réglable pour le tirage et un équipage mobile supportant le monocristal; cet équipage est muni d'un mécanisme de rotation du monocristal sur lui-même afin d'homogénéiser la température et surtout de favoriser la diffusion dans la phase liquide au voisinage de l'interface.

L'expérience nous a montré que pour obtenir des monocristaux réguliers, les diverses températures devaient être régulées avec la précision suivante : phase liquide à $\pm$ 0,02°C; fluide de refroidissement à $\pm$ 0,5°C; ambiance à $\pm$ 2°C.

Pour protéger le gallium de l'atmosphère nous avons utilisé une technique inspirée de « l'encapsulation liquide » qu'a imaginée Mullin ([9]) pour éviter les pertes de substances volatiles lors de la cristallisation de certains composés semi-conducteurs. Un mélange glycérine-acide sulfurique-eau (dans le rapport 20-1-1, en poids) est placé à la surface du gallium liquide, en début d'opération; au cours du tirage il forme un film sur le monocristal, que l'on rince à l'eau pure en fin d'opération.

Cet appareil permet de préparer des monocristaux d'un diamètre de 1 mm à plusieurs centimètres, le diamètre dépendant de la température du gallium liquide, et de plusieurs mètres de long.

L'une des principales utilisations de cet appareillage est la purification poussée du gallium. Les diagrammes de phases connus ou probables du gallium avec les autres éléments montrent que dans tous les cas, les éléments étrangers ont tendance à s'accumuler dans la phase liquide; nous avons pu le vérifier par l'expérience.

L'efficacité de la purification est élevée. Après une seule cristallisation des 8/10 du gallium initial — préalablement débarrassé, par un traitement acide, des impuretés oxydées, qui tendent à perturber la cristallisation — le taux des impuretés restantes est inférieur à une partie par million.

(*) Séance du 6 octobre 1969.

([1]) P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Ac. Arts Sci.*, 60, 1925, p. 305.
([2]) D. C. STOCKBARGER, *Rev. Sci. Instr.*, 7, 1936, p. 133.
([3]) R. J. GUIRE et K. WEISER, Brevet U.S. n° 2.871.100, 27 janvier 1959.
([4]) J. CZOCHRALSKI, *Z. Phys. Chem.*, 92, 1917, p. 219.
([5]) S. KYROPOULOS, *Z. anorg. allgem Chem.*, 154, 1926, p. 308.
([6]) W. G. PFANN, *Trans. A.I.M.E.*, 194, 1952, p. 474.
([7]) P. H. KECK et M. J. GOLAY, *Phys. Rev.*, 89, 1953, p. 1297.
([8]) J. G. HARPER, *Texas Instr.*, Brevet U.S. n° 3.088.853, 17 novembre 1959.
([9]) J. B. MULLIN et coll., *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1965, p. 782.

(*Société Française pour l'Industrie de l'Aluminium*
186, *Chemin des Aygalades*,
13-*Marseille*-15e, *Bouches-du-Rhône*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Les phases oxyfluorées de compositions* $K_xTaO_{2+x}F_{1-x}$. Note (*) de MM. **Robert de Pape**, **Jean-Louis Fourquet** et **Gérard Gauthier**, présentée par M. Georges Chaudron.

Deux phases de formule $K_xTaO_{2+x}F_{1-x}$ résultent de l'action de quantités croissantes de TaO_2F sur $KTaO_3$: l'une: γ, possède un domaine d'existence étroit, $0,13 \leq x \leq 0,17$; l'autre, β, présente un domaine d'homogénéité remarquablement étendu : $0,26 \leq x < 0,60$.

La structure de la phase β est étroitement apparentée à celle des bronzes oxygénés quadratiques K_xWO_3 et fluorés K_xFeF_3. La structure de la phase γ, de symétrie quadratique, ne semble pas avoir été décrite dans les systèmes « bronzes ».

Les phases non stoechiométriques oxygénées ou fluorées de type « bronzes » sont caractérisées par la présence d'un même élément de transition à deux degrés d'oxydation différents. Comme l'a montré R. de Pape à propos des systèmes K_xFeF_3 et K_xWO_3, bronzes fluorés et oxygénés présentent de grandes analogies structurales [1].

Les systèmes mixtes oxyfluorés, tels $A_xMO_{2+x}F_{1-x}$ diffèrent des précédents par l'existence du métal de transition à son degré d'oxydation supérieur, l'insertion du métal alcalin A étant permise par une substitution graduelle de l'oxygène au fluor et non plus par la réduction progressive du métal de transition qui demeure ici pentavalent. Après une étude portant sur la série oxyfluorée du niobium [2], nous avons étendu le travail au tantale.

Ces phases étaient obtenues à 800°C en tube d'or scellé, par action de quantités croissantes d'oxyfluorure TaO_2F sur le métatantalate de potassium $KTaO_3$; $KTaO_3$ résultait de l'action à 800°C de carbonate de potassium sur Ta_2O_5; TaO_2F était préparé suivant la méthode de L. K. Frevel et H. W. Rinn [3].

Alors que l'oxyfluorure de tantale TaO_2F cristallise dans le système cubique selon le type ReO_3 ($a = 3,896$ Å), le métatantalate de potassium $KTaO_3$ cristallise suivant une structure pérovskite ($a_0 = 3,989$ Å).

Les phases obtenues se présentent sous forme de cristaux blancs; l'étude laisse apparaître deux domaines monophasés :

— l'un pour $0,13 \leq x \leq 0,17$ correspondant à une phase γ de structure quadratique;

— l'autre pour $0,26 \leq x < 0,60$ correspondant à une phase β de structure également quadratique.

Les observations faites sur les diagrammes de poudre pour la phase γ ne révèlent pas de variation paramétrique dans son faible domaine d'homogénéité. L'indexation de son spectre de poudre et les mesures de densité lui font attribuer une maille quadratique ($a = 7,790 \pm 0,005$ Å; $c = 12,945 \pm 0,005$ Å) contenant douze motifs $K_xTaO_{2+x}F_{1-x}$ ($d_{exp} = 5,87$; $d_{théor} = 5,98$ pour $c = 0,15$).

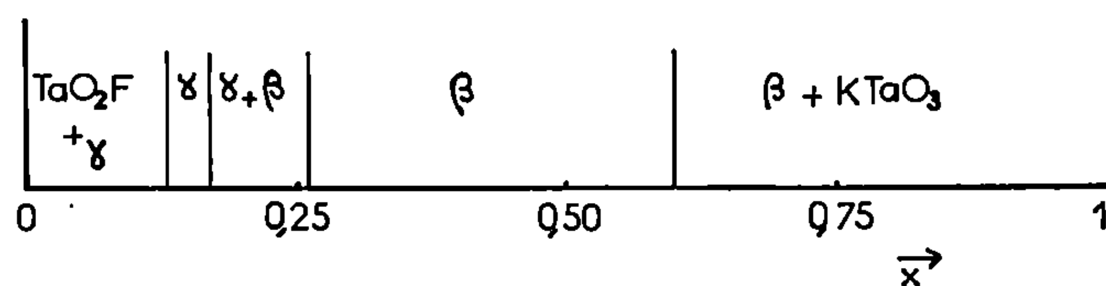


Fig. 1.

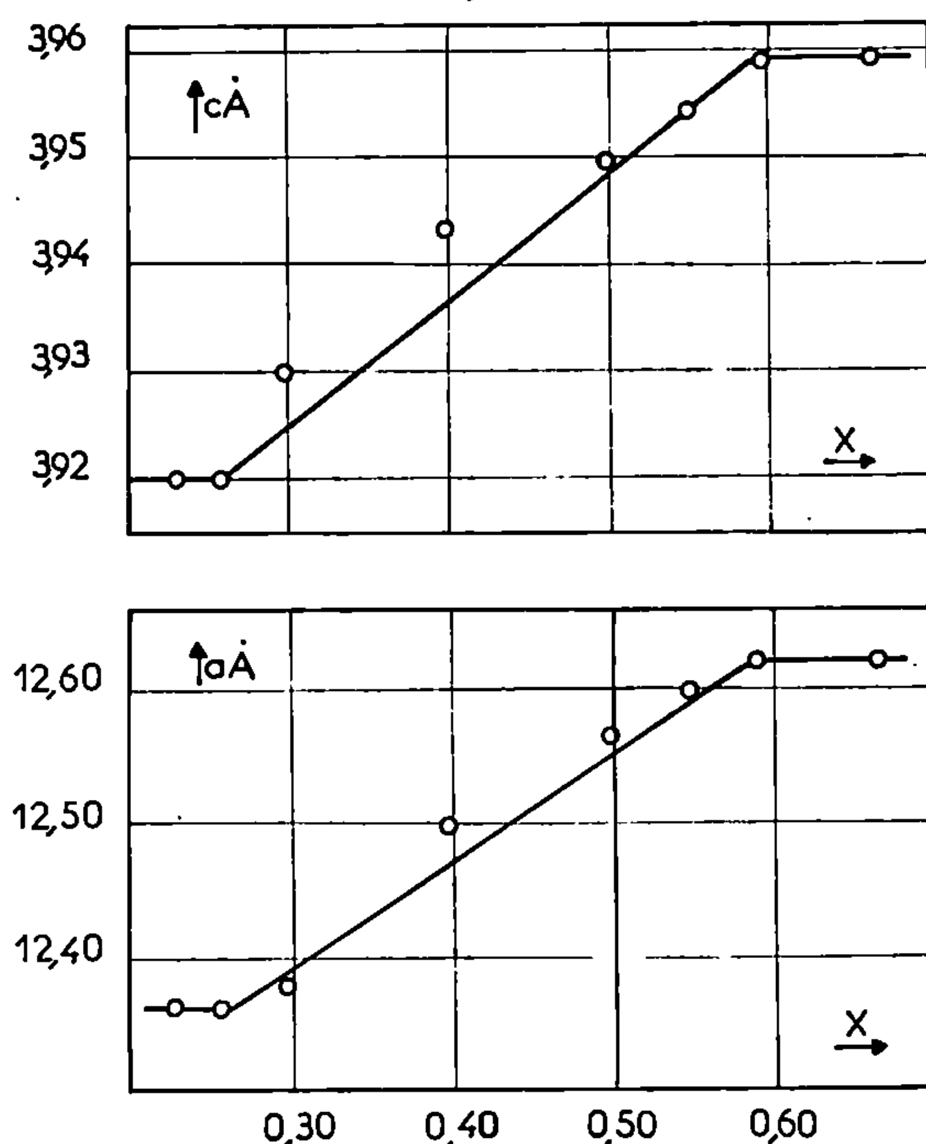


Fig. 2.

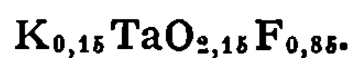
Compte tenu des relations simples entre les paramètres a et c et le paramètre cubique a_0 de TaO_2F ($a \simeq 2a_0$, $c \simeq 3a_0$) cette phase pourrait résulter d'une insertion ordonnée du potassium dans TaO_2F, à raison de $2K^+$ pour douze blocs $TaO_{2+x}F_{1-x}$ au maximum; cette hypothèse est cohérente avec la limite supérieure d'insertion 0,17 (valeur théorique 0,167). Bien que des phénomènes d'ordre aient été observés précédemment dans les bronzes de tungstène pour des compositions particulières comme $Na_{0,75}WO_3$ (4), aucune structure de ce type ne semble avoir été décrite. Nous développons actuellement des techniques de croissance cristalline sur cette phase afin d'en effectuer une étude structurale complète.

Les paramètres de la phase quadratique β varient sensiblement avec le taux d'insertion du potassium; cette évolution est linéaire, compte tenu de la précision des mesures. La densité mesurée pour la composition $x = 0,40$ ($a = 12,50 \pm 0,01$ Å; $c = 3,94 \pm 0,01$ Å, $d_{exp} = 6,98$) correspond à dix groupements $K_{0,4}TaO_{2,4}F_{0,6}$ par maille ($d_{théor} = 7,04$).


$K_{0,4}TaO_{2,4}F_{0,6}$.

Phase β.

d_{mes}.	d_{calc}.	h k l.	$I_{obs}(FeK_{\alpha})$.
5,60	5,59	2 1 0	fff
3,941	3,952	3 1 0	F
	3,943	0 0 1	
3,467	3,466	3 2 0	m
3,223	3,222	1 2 1	f
3,130	3,125	4 0 0	ff
3,035	3,031	4 1 0	m
2,949	2,946	3 3 0	f
2,795	2,795	4 2 0	m
2,6028	2,6036	3 2 1	f
2,451	2,451	5 1 0	ff
2,403	2,4034	4 1 1	ff
1,970	1,9715	0 0 2	F
1,8636	1,8634	6 3 0	m
1,7672	1,7677	5 5 0	F
		7 1 0	
1,7128	1,7137	3 2 2	f
1,6874	1,6847	6 3 1	f
1,6523	1,6527	4 1 2	f
1,6135	1,6131	7 1 1	m


$K_{0,15}TaO_{2,15}F_{0,85}$.

Phase γ.

d_{mes}.	d_{calc}.	h k l.	$I_{obs}(FeK_{\alpha})$.
3,885	3,895	2 0 0	m
3,229	3,236	0 0 4	m
3,064	3,067	2 1 2	F
2,485	2,489	2 0 4	m
2,413	2,419	3 1 1	F
2,035	2,029	3 0 4	f
1,993	2,008	1 1 6	ff
1,9477	1,9475	4 0 0	m
1,8330	1,8361	3 3 0	m
1,8035	1,7992	1 0 7	f
1,7736	1,7846	3 1 5	fff
1,7451	1,7419	4 2 0	f
1,6694	1,6687	4 0 4	m
1,6598	1,6588	3 2 5	m
1,6173	1,6181	0 0 8	f
1,5932	1,5970	3 3 4	f
1,5369	1,5352	2 2 7	f
1,4942	1,4943	2 0 8	f

L'unique règle relevée sur le spectre de poudre — *k* pair pour les réflexions o, *k*, *l* — permet de penser que la phase β est isotype du bronze quadratique K_xWO_3 pour lequel A. Magneli a retenu le groupe d'espace P 4/*mbm*, D_{4h}^5 (5). Ces remarques confirment celles de A. Magneli et S. Nord

qui ont préparé et étudié la composition particulière correspondant à $x = 0{,}50$, par action de KF sur Ta_2O_5 à 900°C ([6]).

Les résultats de cette étude sur le tantale sont également à rapprocher de ceux obtenus sur le système voisin à base de niobium. Nous constatons ici la disparition de la phase hexagonale α commune aux bronzes oxygénés et fluorés déjà cités — et que l'on retrouvait pour $K_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ — mais surtout l'élargissement important du domaine de la phase quadratique qui passe de $0{,}42 \leqq x < 0{,}60$ pour $K_xNbO_{2+x}F_{1-x}$ à $0{,}26 \leqq x < 0{,}60$ pour $K_xTaO_{2+x}F_{1-x}$.

Une étude est en cours pour déterminer l'évolution structurale dans les séries $A_xMO_{2+x}F_{1-x}$ avec A = K, Rb, Cs, Tl et M = Nb, Ta.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

([1]) R. DE PAPE, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4527.
([2]) R. DE PAPE, G. GAUTHIER et P. HAGENMULLER, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 803.
([3]) L. K. FREVEL et H. W. RINN, *Acta Cryst.*, 9, 1956, p. 626.
([4]) M. ATOJI et R. E. RUNDLE, *J. Chem. Phys.*, 32, 1960, p. 627.
([5]) A. MAGNELI, *Arkiv. Kemi.*, 1, n° 24, 1949, p. 213.
([6]) A. MAGNELI et S. NORD, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, p. 1510.

(*Laboratoire de Chimie du Solide
et de Mesures physiques,
Collège Scientifique Universitaire,
route de Laval,
72-Le Mans, Sarthe.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Nouvelles données sur l'hydrogénation des composés d'insertion du graphite avec les alcalins lourds.* Note (*) de MM. **Michel Colin** et **Albert Hérold**, présentée par M. Georges Champetier.

La sorption de l'hydrogène par les phases MC_8 et MC_{24} (M = K, Rb et Cs) dépend de la pression, du rapport C/M, et du métal alcalin. Jusqu'à 200 atm, seuls les composés KC_8, RbC_8 et KC_{24} réagissent pour donner des produits de formules limites $KH_{2/3}C_8$, $RbH_{2/3}C_8$ et $KH_{1/2}C_{24}$.

On étudie la structure et la dissociation des produits KC_8 et KC_{24} hydrogénés. Des données thermodynamiques sont déduites des courbes de pressions de dissociation.

Dans une Note précédente ([1]), on a signalé la sorption réversible de l'hydrogène sous des pressions voisines d'une atmosphère par les composés d'insertion du graphite avec les métaux alcalins lourds. L'utilisation d'appareils métalliques permettant d'opérer sous forte pression avec de l'hydrogène très pur a permis de compléter et de corriger les résultats des premières expériences.

Stœchiométrie. — Les produits préparés à partir des phases MC_8 et MC_{24} peuvent être formulés MH_XC_8 et MH_YC_{24}. Le tableau I donne les valeurs mesurées pour les indices X et Y, sous des pressions d'hydrogène croissantes.

Même pour des pressions supérieures à 200 atm, aucune sorption d'hydrogène par les phases RbC_{24}, CsC_8 et CsC_{24} n'a pu être mesurée.

La valeur limite de X est voisine de 0,67 ou 2/3, celle de Y, moins bien définie, paraît être égale à 0,50 ou 1/2.

Dissociation. — Bien que préparés sous pression élevée, les produits limites $RbH_{2/3}C_8$ bleu et $KH_{1/2}C_{24}$ presque noir, peuvent être ramenés sans décomposition jusqu'à des pressions très faibles à la température ambiante.

Par contre, la sorption et la désorption de l'hydrogène par KC_8 et KC_{24} (préparé sous une pression voisine d'une atmosphère) est à peu près réversible.

Les pressions d'équilibre ont été mesurées en fonction de la température pour diverses valeurs de X et de Y. Les résultats s'accordent bien avec ceux obtenus par D. Saehr ([2]) pour KH_XC_8, mais l'emploi de graphite et d'hydrogène plus purs a permis de réduire l'hystérèse.

Les points expérimentaux se placent sur des droites dans le diagramme 1/T, $\log_{10} p$. Les tableaux II et III donnent les équations correspondantes et les grandeurs thermodynamiques relatives à la désorption d'un atome-gramme d'hydrogène.

La pression de dissociation de KH_YC_{24} est plus élevée que celle de KH_XC_8, elle-même supérieure à celle de l'hydrure libre KH.

TABLEAU I.

Produits.		0,2.	1.	4.	10.	16.	25.	80.	120.	140.	170.	200.
		Pressions (atm).										
KH_XC_8	X =	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67	–	–	–	–
RbH_XC_8	X =	–	0,05	–	0,10	0,37	–	0,60	–	0,67	0,67	–
CsH_XC_8	X =	–	0,0	–	–	–	–	–	–	–	–	0,0
KH_YC_{24}	Y =	0,26	0,33	0,40	–	0,50	0,53	–	0,54	–	–	–
RbH_YC_{24}	Y =	–	0,0	–	–	–	–	–	–	–	–	0,0
CsH_YC_{24}	Y =	–	0,0	–	–	–	–	–	–	–	–	0,0'

TABLEAU II.

Produits KH_XC_8.

X.......	0,25.	0,38.	0,49.	0,60.
Pressions de dissociation (mm Hg)..	$\log_{10} = -\frac{3\,472}{T} + 8{,}82$	$\log_{10} p = -\frac{3\,238}{T} + 8{,}14$	$\log_{10} P = -\frac{3\,457}{T} + 8{,}30$	$\log_{10} p = -\frac{3\,282}{T} + 8{,}19$
ΔG (cal)......	7 940 — 13,57 T	7 400 — 12,03 T	7 900 — 13,88 T	7 500 — 12,13 T
ΔH (cal)......	7 940	7 400	7 900	7 500
ΔS (cal.deg^{-1}).	13,57	12,03	13,88	12,13

TABLEAU III.

Produits HK_YC_{24}.

Y.......	0,08.	0,15.	0,23.	0,30.
Pressions de dissociation (mm Hg)..	$\log_{10} p = -\frac{3\,150}{T} + 10{,}53$	$\log_{10} p = -\frac{2\,975}{T} + 10{,}30$	$\log_{10} p = -\frac{2\,363}{T} + 8{,}76$	$\log_{10} p = -\frac{1\,252}{T} + 6{,}60$
ΔG (cal)......	7 200 — 17,48 T	6 800 — 16,95 T	5 400 — 13,45 T	2 910 — 8,50 T
ΔH (cal)......	7 200	6 800	5 400	2 910
ΔS (cal.deg^{-1}).	17,48	16,95	13,45	8,50

La liaison hydrogène-métal paraît donc d'autant plus faible que la liaison carbone-métal est plus forte. On s'explique donc que les composés d'insertion du rubidium et du césium, plus stables que ceux du potassium, réagissent plus difficilement avec l'hydrogène, ou même ne réagissent pas.

STRUCTURES. — Les structures de KH_XC_8 et KH_YC_{24} dépendent fortement de la pureté de l'hydrogène employé. Ainsi le diagramme X de $KH_{2/3}C_8$ préparé à partir d'un gaz contenant des traces d'oxygène ou de vapeur d'eau peut contenir exclusivement les raies du graphite et de l'hydrure de potassium. Celles-ci n'apparaissent pas lorsqu'on emploie un gaz très pur.

Les produits KH_XC_8 sont homogènes pour $X < 0{,}15$ (on a alors le diagramme de KC_8) et pour $X > 0{,}6$ environ.

$KH_{2/3}C_8$ apparaît ainsi comme un composé ternaire à domaine d'homogénéité étroit. Sa structure semble dériver de la structure orthorhombique proposée par Wolten pour KC_8 ([3]). L'insertion de l'hydrogène entraîne un accroissement de la distance interplanaire de 5,40 à 5,94 Å.

La structure de $RbH_{2/3}C_8$ est comparable à celle de $KH_{2/3}C_8$, la distance interplanaire passant ici de 5,66 à 6,15 Å. Les produits KH_YC_{24}, moins bien organisés que les précédents paraissent homogènes pour $Y > 0{,}30$. Les calculs d'intensités effectués sur les raies 001 conduisent à considérer ces produits homogènes comme des composés ternaires appartenant au troisième stade. L'insertion de l'hydrogène entraîne donc une réorganisation des couches insérées qui s'interprète aisément dans le modèle structural proposé par N. Daumas ([4]). A la limite, la période d'identité atteint 12,12 Å ($2\times3{,}35 + 5{,}42$ Å), ce qui correspond à une distance interplanaire de 5,42 Å, très proche de celle du composé initial.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

([1]) A. Hérold et D. Saehr, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 545.
([2]) D. Saehr et A. Hérold, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3130.
([3]) G. M. Wolten, *Atomic. Energ. Com. N.A.A.S.R.*, 4, 1960, p. 545.
([4]) N. Daumas et A. Hérold, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 373.

(*Laboratoire de Métallurgie*
et de Chimie du Solide,
associé au C.N.R.S. n° 26,
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude des composés chlorés du* Mo^{VI} *dans l'acide acétique en fonction de l'acidité.* Note (*) de M. **Patrick Mouron** et Mme **Simone Ostrowetsky**, présentée par M. Henri Moureu.

L'étude spectrophotométrique et conductimétrique de solutions de molybdate de sodium dans HCH_3CO_2, montre qu'il existe cinq espèces chlorées correspondant à des rapports Cl^-/Mo^{VI} égaux à 2 et 5 et de condensation ou protonation différentes.

L'étude spectrophotométrique de solution de Mo^{VI} et Cl^- dans des milieux acétiques d'acidité variable obtenus par addition de $NaCH_3CO_2$, $HClO_4$ ou HCl, montre qu'il n'apparaît pas de composés chlorés pour des concentrations en $NaCH_3CO_2$ supérieures à 10^{-2} M. Si l'on ajoute à une solution de Mo^{VI} dans ce milieu, une solution acétique de $MgCl_2$, le spectre commence à se modifier légèrement, mais c'est dans HCH_3CO_2 pur que les premiers complexes chlorés se forment quantitativement.

De nouveaux composés apparaissant par dilution, nous étudierons d'abord les espèces chlorées qui se forment en fonction de l'acidité, pour des concentrations en Mo^{VI} comprises entre 10^{-2} et 5.10^{-3} M.

1. Influence de l'acidité. — *Acide acétique pur.* — La courbe de la densité optique des solutions à diverses longueurs d'onde en fonction du nombre d'équivalents d'ions Cl^-, présente deux cassures pour 2 et 5 équiv (*fig.* 1). Pour des rapports Cl^-/Mo^{VI} compris entre 0 et 2, les spectres passent par un point isobestique à 290 mμ. Pour des rapports supérieurs, les absorptions diminuent tandis que s'accentue un épaulement entre 275 et 285 mμ, et tendent vers une limite pour $Cl^-/Mo^{VI} \geq 5$ (*fig.* 2).

Pour $Mo^{VI} = 5.10^{-3}$ M, la formation est quantitative après 3 jours, les spectres n'évoluant plus ensuite. Le calcul des pourcentages des deux composés chlorés pour différents rapports Cl^-/Mo^{VI} montre que les spectres intermédiaires sont des mélanges des deux espèces. Ces espèces dérivent d'une forme très condensée du Mo^{VI}, isolée précédemment à l'état cristallisé [1] de formule $Na_3H_{18}Mo_{10}O_{40}$, HCH_3CO_2 et que par simplification nous appellerons I. Des produits cristallisés correspondant au rapport $Cl^-/Mo^{VI} = 2$ ont été isolés. L'espèce I et ses dérivés chlorés correspondent au cation $HMo_2O_6^+$ étudié en solution aqueuse [2]. Ces résultats ont été confirmés par titrage conductimétrique d'une solution de Mo^{VI} par Cl^-.

$2,5.10^{-2} M \leq HCl \leq 10^{-1} M$ *dans* HCH_3CO_2. — Les deux composés chlorés de I sont détruits par addition de HCl en donnant une autre espèce chlorée dont la formation est quantitative après addition de 5 équiv de HCl et qui reste stable pour des concentrations en $HCl \leq 10^{-1} M$, que nous appellerons II. Sa condensation est inférieure à celle de I puisque nous le

retrouverons, mais sans que sa formation soit quantitative, par dilution des espèces chlorées de I dans HCH_3CO_2 pur. Alors qu'en l'absence d'ions Cl^-, l'addition de plus de 1 équiv de $HClO_4$ fait apparaître un produit cristallisé, ce phénomène disparaît dès qu'on ajoute 2 équiv de Cl^- préalablement à l'addition de $HClO_4$. La comparaison des spectres montre qu'on obtient, en présence d'un excès de Cl^-, la même acidité que celle réalisée avec 5 équiv de HCl, après avoir ajouté 3,5 équiv de $HClO_4$ [ce qui correspond sensiblement au rapport de leurs pK_a respectifs dans ce solvant ([3])]. Le titrage par Cl^- dans ce milieu montre que l'espèce chlorée renferme 2 Cl^- par

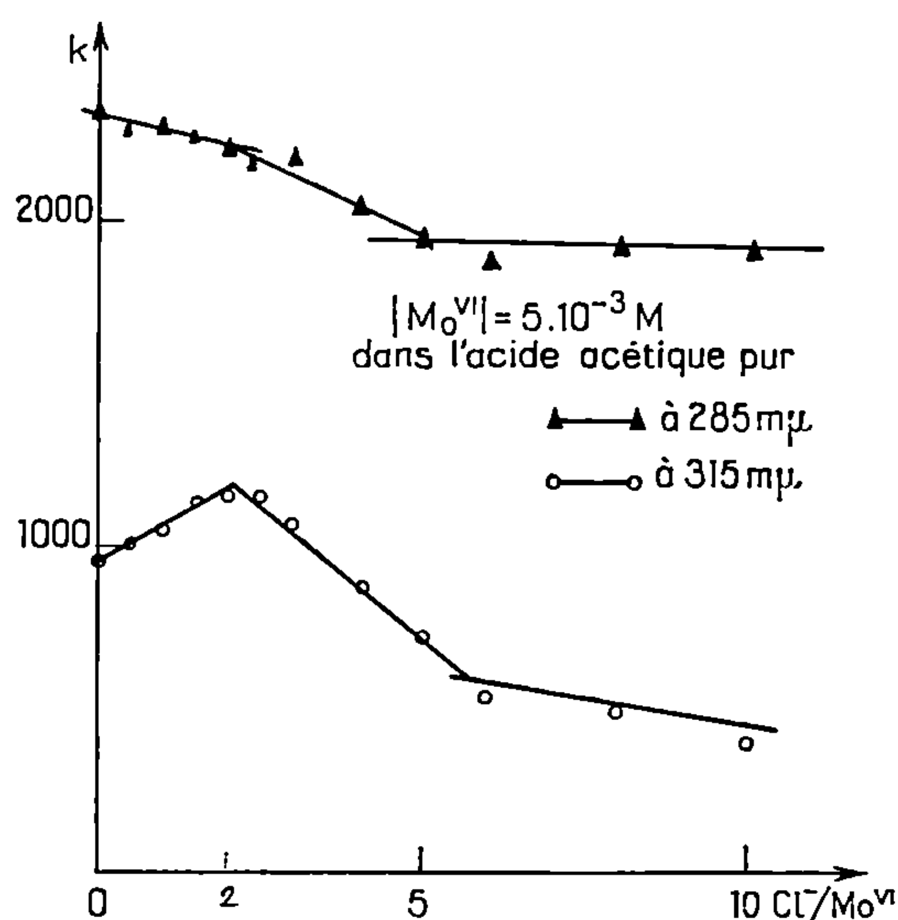


Fig. 1.

Mo^{VI}, ce qui pourrait correspondre à la chlorhydrine molybdique $Mo(OH)_4Cl_2$. Afin de le vérifier, nous avons fait une solution 5.10^{-3} M du produit cristallisé que nous a procuré la Climax Molybdenum Company dans une solution $1,75.10^{-2}$ M de $HClO_4$ dans HCH_3CO_2. Le spectre obtenu est exactement superposable à celui de l'espèce chlorée se formant, soit avec 5 équiv de HCl ou 2 équiv de Cl^- dans $HClO_4$ $1,75.10^{-2}$ M et reproduit sur la figure 2.

La transformation par acidification du composé $Cl^-/Mo^{VI} = 5$ de I en II est montrée par l'évolution des spectres qui sont intermédiaires entre ceux des produits purs et passent par le point isobesque à 266 mμ.

$HCl > 10^{-1}$ M *dans* HCH_3CO_2. — L'acidification progressive de II fait apparaître, pour des concentrations en HCl supérieures à 10^{-1} M, une nouvelle espèce chlorée dénommé IV dont la formation est terminé pour $HCl \geq 0,5$ M et qui n'évolue plus même en milieu 1,5 M en HCl. Il n'a pas été possible de déterminer le rapport Cl^-/Mo^{VI} de cette forme car même pour l'acidité optimale apportée par $HClO_4$, un gros excès de Cl^- est nécessaire pour obtenir sa formation quantitative, telle qu'on l'observe

dans HCl 0,5 M, ce qui implique une forte constante de dissociation. Son spectre est reporté sur la figure 2.

2. Influence de la concentration du Mo^{VI}. — *Dans* HCH_3CO_2 *pur.* — Par dilution, les espèces chlorées à 2 et 5 Cl^- par Mo^{VI} de la forme I donnent la forme II renfermant 2 Cl^- par Mo^{VI}, mais dont la formation dans ce milieu, n'est pas quantitative, même avec un excès de Cl^- comme c'est le cas pour le composé $Cl^-/Mo^{VI} = 5$ de I.

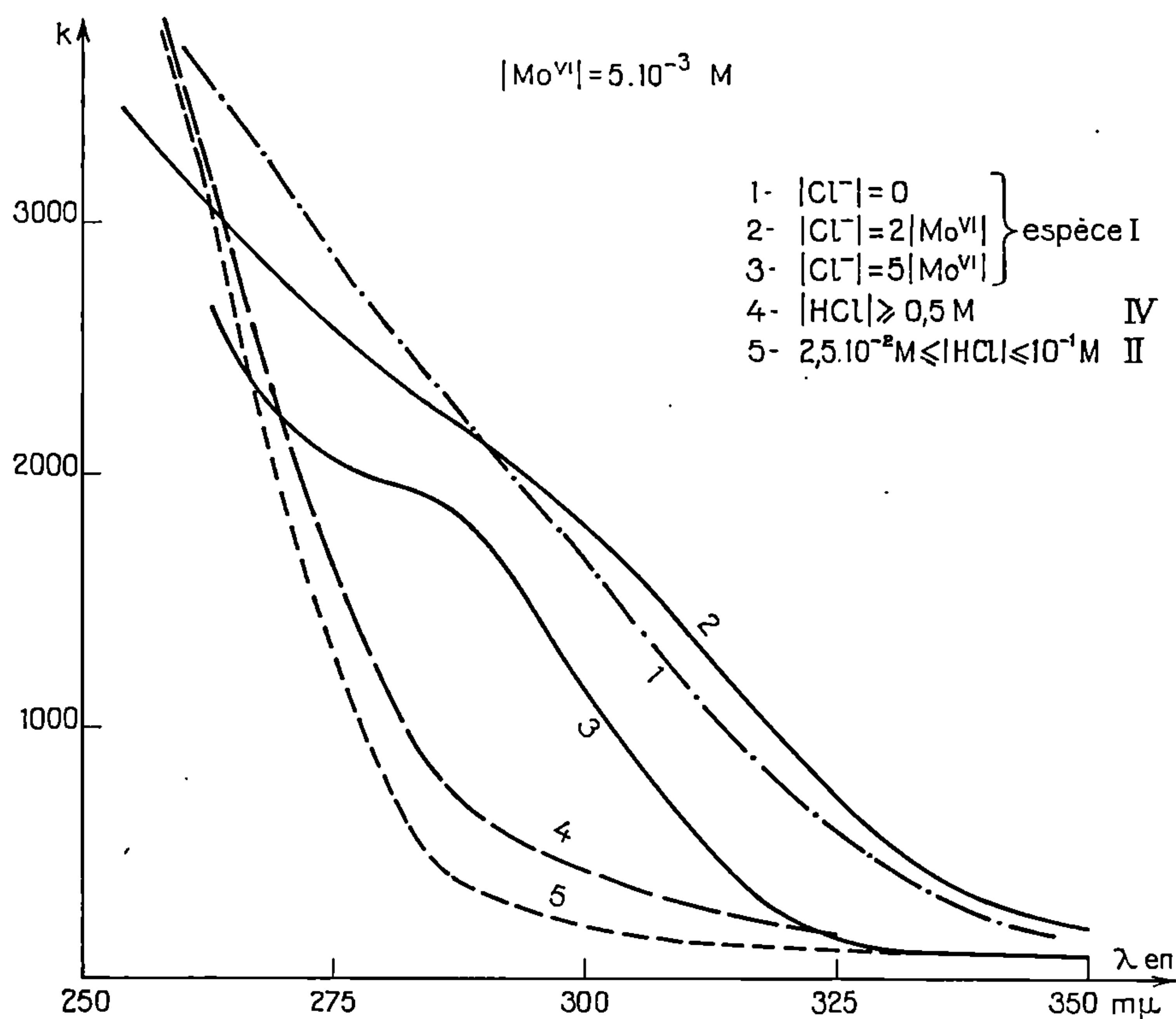


Fig. 2.

Le calcul des pourcentages des deux espèces en fonction de la concentration en Mo^{VI}, à 275 et 300 mμ donne les résultats suivants :

$[Mo^{VI}]$	10^{-2}.	5.10^{-3}.	2.10^{-3}.	10^{-3}.
$Cl^-/Mo^{VI} = 5$ de I (%)	100	72	46	28
II (%)	0	25	62	78

Aux concentrations inférieures, une troisième espèce chlorée, III apparaît, dont la formation est quantitative dans ce milieu, pour des concentrations en $Mo^{VI} \leq 5.10^{-5}$ M. Elle est caractérisée par son spectre qui présente deux bandes d'absorption, vraisemblablement de transition $d-d$ à 310 et 365 mμ.

Le titrage spectrophotométrique par Cl^- montre qu'il s'agit d'une espèce telle que $Cl^-/Mo^{VI} = 5$ mais la pureté du solvant a une grosse influence sur l'intensité des maximums.

Ceci confirme les résultats précédents [1] sur les espèces non chlorées de Mo^{VI} dans ce milieu où, l'espèce I cristallisant, il ne restait en solution que deux formes de condensations différentes entre 10^{-3} et 5.10^{-5} M en Mo^{VI}.

Milieux acides. — Pour des concentrations en $Mo^{VI} > 10^{-4}$ M, les seules espèces sont les formes II et IV avec transformation progressive de II en IV par acidification.

Pour $Mo^{VI} < 10^{-4}$ M, la forme III apparaît encore mais en proportions de plus en plus faibles lorsque l'acidité augmente.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) S. Ostrowetsky et P. Mouron, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 517.

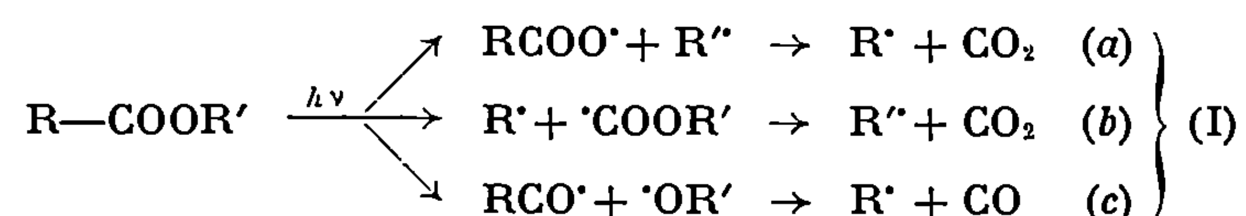
(2) F. Chauveau, R. Schaal et P. Souchay, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 194; F. Chauveau, *Ibid.*, 242, 1956, p. 2154.

(3) G. Charlot et B. Tremillon, *Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus*, Gauthier-Villars, Paris, 1963.

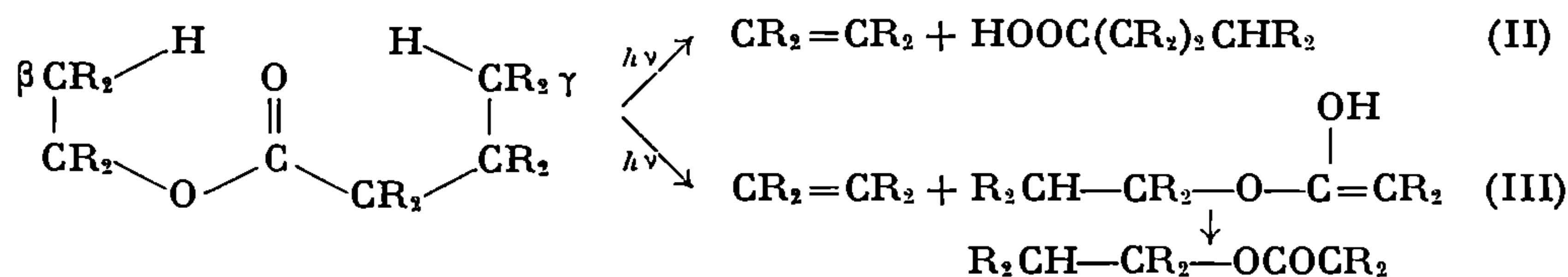
*(Faculté des Sciences d'Orléans,
Laboratoire de Chimie VI,
Château de la Source,
45-Orléans, Loiret.)*

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions photochimiques d'esters stéroïdiques dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT).* Note (*) de M. **René Beugelmans**, Mme **Marie-Thérèse Le Goff** et M. **Hubert Compaignon de Marcheville**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Le comportement photochimique des esters est connu (1) et peut être schématisé de la façon suivante :



S'il existe un atome d'hydrogène en β sur la partie alcool de l'ester, ou en γ par rapport au carbonyle, les processus de fragmentation (II) et (III), analogues au processus dit « Norrish II » observé sur les aldéhydes ou les cétones peuvent se produire :

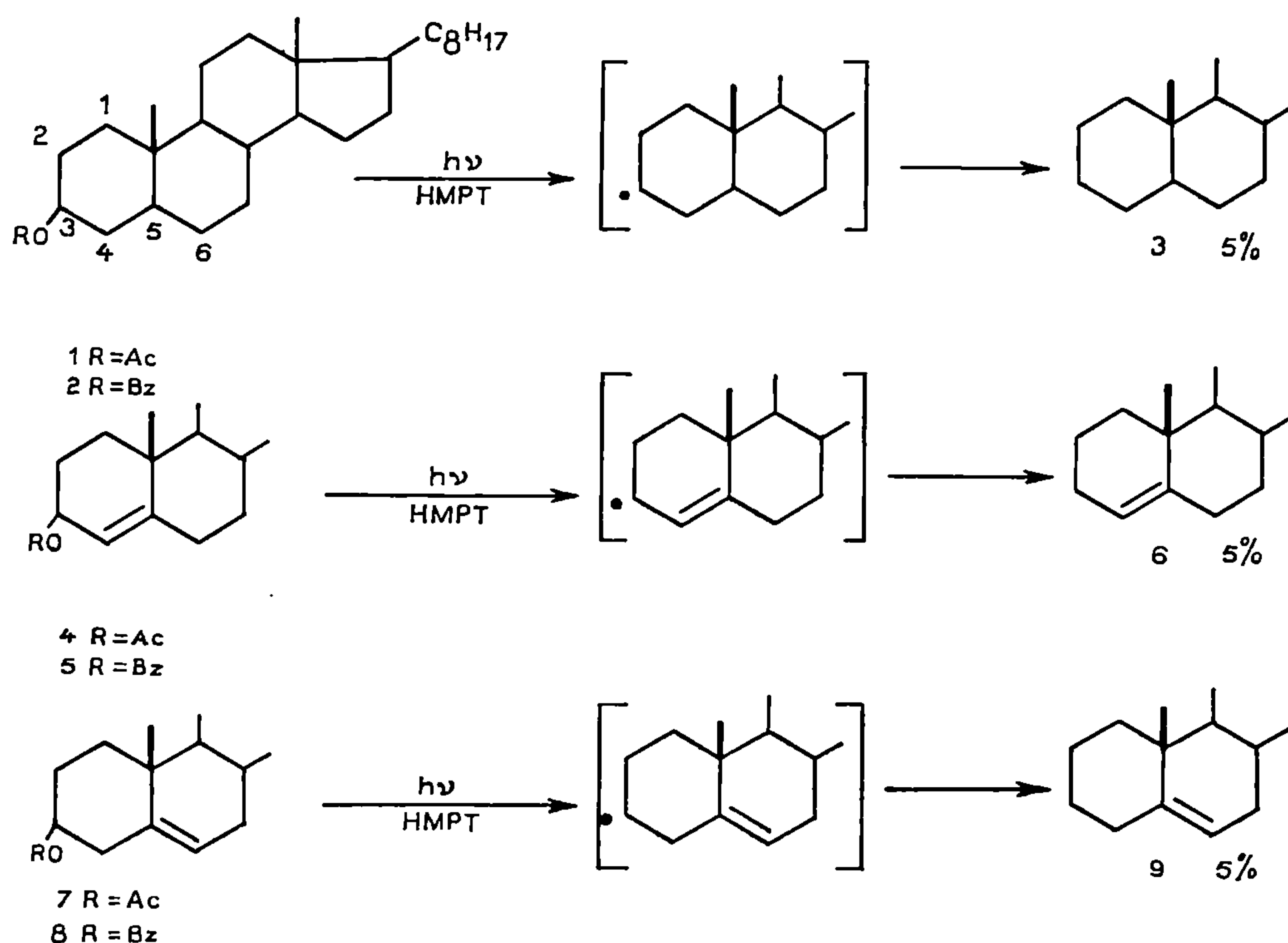


Les produits finaux observés résultent donc de différents types de fragmentation qui ont lieu simultanément et qui sont induits par l'absorption de l'énergie lumineuse.

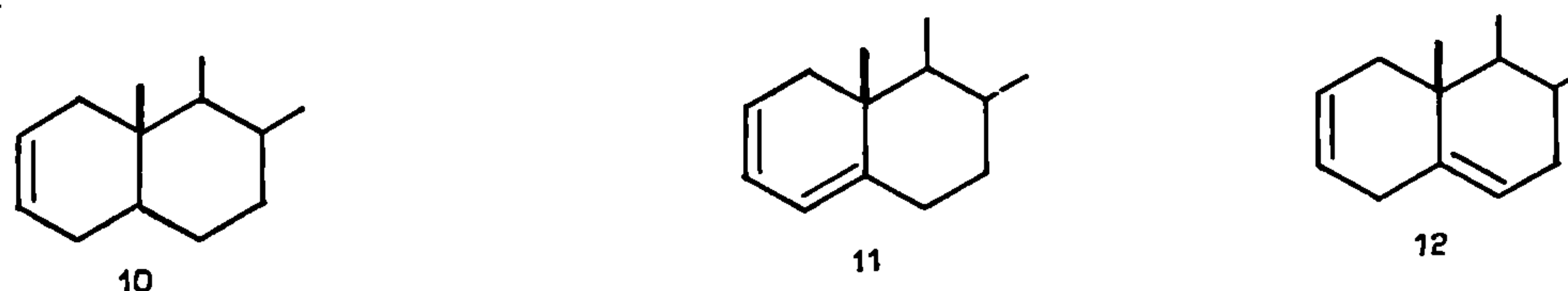
Nous avons observé que l'irradiation dans des conditions expérimentales détaillées ci-dessous des esters 1, 4, 7 (acétates), 2, 5, 8 (benzoates) en série cholestane dans l'hexaméthylphosphotriamide (HMPT) (2) induit un seul type de fragmentation.

Le mode expérimental général est le suivant : 0,200 g d'ester en solution dans 15 ml de HMPT (redistillé extemporanément sur hydrure de calcium) est irradié dans un récipient de quartz par la lumière non filtrée d'une lampe haute pression « Hanau » Q 81. La réaction est arrêtée au bout de 30 h (taux de conversion : environ 5 %) et le milieu réactionnel, versé dans 500 ml d'eau, est extrait à l'éther. La chromatographie sur gel de silice du produit brut livre les carbures dans les proportions indiquées, puis les esters qui n'ont pas réagi (~95 %). La pureté des carbures est contrôlée par chromatographie sur plaques au nitrate d'argent et leur structure est

établie par comparaison (infrarouge, spectrographie de masse) avec des échantillons de référence.



Les esters saturés 1 et 2 donnent le cholestane 3 et les esters allyliques 4 et 5 et homoallyliques 7 et 8 livrent respectivement le Δ_4-cholestène 6, et le Δ_5-cholestène 9. Les réactions de fragmentation avec transfert d'hydrogène en β provenant du carbone 2 n'ont pas lieu. Les réactions de ce type devraient livrer du Δ_2-cholestène 10, pour 1 et 2 du Δ_{2-4}-cholestadiène 11, pour 4 et 5, du Δ_{2-5}-cholestadiène pour 7 et 8 que nous n'avons pas décelés dans notre réaction. Par ailleurs, le Δ_2-cholestène 10, irradié dans des conditions identiques, donne des traces seulement de cholestane 3 et cette expérience permet d'exclure la possibilité d'une réaction du type II donnant naissance à 10, 11 ou 12 qui seraient ensuite réduites photochimiquement, comme la littérature en rapporte quelques cas ([3]) pour d'autres solvants.



La réaction photochimique que nous observons s'explique en admettant une fission de la liaison >C—O—COR (type I, sans pouvoir préciser *a*, *b*, *c*) donnant naissance à un radical, sur C-3. Ce radical secondaire a, sans doute, une durée de vie brève et capte un atome d'hydrogène donné par le solvant.

Il a été montré ([4]) que le HMPT utilisé comme solvant pour la réduction de systèmes insaturés par les métaux alcalins peut servir de source d'hydrogène.

Notons que les acétates 1, 4, 7, irradiés dans le cyclohexane, sont inertes alors que les benzoates 2, 5, 8 se décomposent profondément, tandis qu'un mélange de benzène-méthanol conduit à un autre type de réaction ([5]) (addition ionique sur la double liaison) n'impliquant en aucun cas de réaction radicalaire.

Le solvant joue donc un rôle déterminant pour l'orientation du cours de la réaction photochimique. Le HMPT, quant à lui, oriente vers un seul type de réaction radicalaire.

(*) Séance du 3 novembre 1969.

([1]) J. G. Calvert et J. N. Pitts, *Photochemistry*, John Wiley Ed., 1966, p. 434.

([2]) Pour une revue des propriétés de ce solvant, *voir* : H. Normant, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 791. Le premier exemple d'emploi de ce solvant en Photochimie est : J. Parello, R. Beugelmans, P. Milliet et X. Lusinchi, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5087.

([3]) R. R. Sauers, W. Shinsky et M. M. Mason, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 4763.

([4]) M. Larchevêque, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3387.

([5]) H. Compaignon de Marcheville et R. Beugelmans, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 6331.

(*Institut de Chimie
des Substances naturelles
du C.N.R.S.,
91-Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cétalisation de la D-ribono-1.4 lactone : synthèse de dérivés D et L de l'érythrose.* Note (*) de M[lles] **Anne-Marie Sepulchre, Alice Gateau** et M. **Stephan D. Gero**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

Lors de la cétalisation de la *D*-ribono-1.4 lactone en présence de cyclohexanone, il se forme la *O*-cyclohexylidène-2.3 *D*-ribono-1.4 lactone 1 et la *O*-cyclohexylidène-3.4 *D*-ribono-1.5 lactone 4, avec un rendement de 60 et 20 % respectivement. La détermination des structures de ces deux composés 1 et 4 nous a conduits à la synthèse de dérivés *D* et *L* de l'érythrose 7 et 8.

Au cours d'autres recherches, nous avons été amenés à préparer le dérivé *O*-cyclohexylidène de la *D*-ribono-1.4 lactone. Les résultats assez inattendus de cette réaction sont l'objet de la présente Note.

La condensation de la cyclohexanone sur la *D*-ribono-1.4 lactone, catalysée par une résine acide (Amberlite I. R. 120 H^+) dans le benzène à reflux conduit à deux produits *A* et *B*. Le produit *A* (Rdt 60 %) cristallise dans l'acétate d'éthyle après chromatographie sur colonne de gel de silice [F 128-130°, $[\alpha]_D^{20} - 54°$ ($c = 1,53$; $CHCl_3$)]. Le produit *B* (Rdt 20 %) cristallise spontanément dans le milieu réactionnel et peut être purifié par recristallisation dans le benzène [F 148-150°, $[\alpha]_D^{20} - 133°$ ($c = 1,01$; $CHCl_3$)]. L'analyse élémentaire et la spectrométrie de masse suggèrent que *A* et *B* sont isomères; tous deux donnent une réaction positive au test des lactones (hydroxylamine et chlorure ferrique). Leur spectre infrarouge présente une bande carbonyle à 1785 cm^{-1} pour *A* et à 1762 cm^{-1} pour *B*.

Hough et ses collaborateurs [1], dans leurs travaux sur la *D*-ribono-1.4 lactone, ont décrit la formation unique de la *O*-isopropylidène-2.3 *D*-ribono-1.4 lactone. Le spectre R. M. N. de cette dernière [2] est comparable à celui du dérivé *A*; au contraire, celui du produit *B* semble différent.

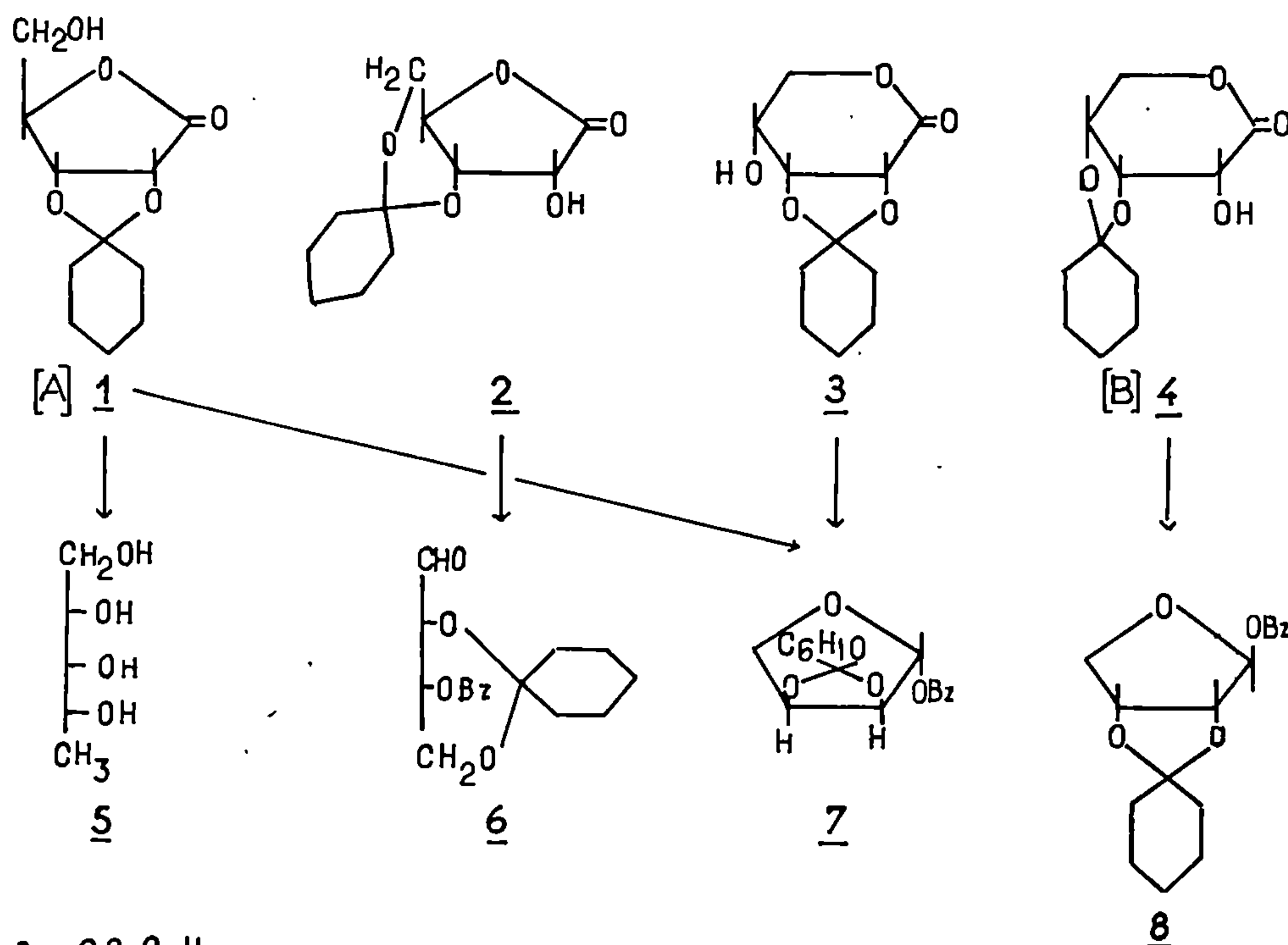
Une preuve chimique de la structure du produit *A* a été obtenue grâce aux réactions suivantes : tosylation par le chlorure de tosyle à — 20° dans la pyridine, réduction par $LiAlH_4$ dans le tétrahydrofuranne suivie d'une décétalisation par une résine acide (Amberlite I. R. 120 H^+) dans un mélange méthanol-eau (9 : 1). La substance isolée après cette suite de réactions présente en R. M. N. un pic à $1,3.10^{-6}$ (CH_3) et s'est révélée identique, après cristallisation dans un mélange méthanol-acétate d'éthyle, au désoxy-5 *D*-ribitol 5 [F 80-85°, $[\alpha]_D^{21} - 11°,2$ ($c = 1,41$; MeOH); litt. [1] F 75-80°, $[\alpha]_D^{25} - 10°,6$ ($c = 1,7$)]. La présence d'un groupement méthyle, après réduction par $LiAlH_4$ du produit *A* tosylé, indique avec certitude que le groupement tosylate est fixé sur un carbone primaire et par conséquent que le produit *A* est la *O*-cyclohexylidène-2.3 *D*-ribono-1.4 lactone 1.

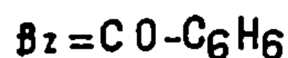
En ce qui concerne le produit *B*, trois possibilités se présentent :

— cétalisation des hydroxyles en 3 et 5 avec formation de la *O*-cyclohexylidène-3.5 *D*-ribono-1.4 lactone 2;

— agrandissement de cycle (passage d'une lactone 1.4 à une lactone 1.5) avec formation, soit de la *O*-cyclohexylidène-2.3 *D*-ribono-1.5 lactone 3, soit de la *O*-cyclohexylidène-3.4 *D*-ribono-1.5 lactone 4.

Bien que le dérivé *O*-benzylidène-3.5 *D*-ribono-1.4 lactone ait été décrit récemment ([3]), la construction du modèle moléculaire montre que,





dans ce cas, la formation du cycle cétalique entre les hydroxyles en 3 et 5 est peu probable.

Pour trancher entre ces différentes éventualités (2, 3 et 4), la lactone *B* est réduite par le borohydrure de sodium en solution aqueuse à température ordinaire, puis soumise *in situ* à un clivage oxydatif par action du métapériodate de sodium; le produit de la réaction est isolé sous forme de benzoate.

Les trois lactones hypothétiques 2, 3 et 4 doivent conduire par une telle suite de réactions aux dérivés *D* ou *L* de l'érythrose qui sont respectivement :

pour 2 : le *O*-cyclohexylidène-2.4 *O*-benzoyl-3 *D*-érythrose 6;

pour 3 : le *O*-benzoyl-1 *O*-cyclohexylidène-2.3 *L*-érythrofuranose 7;

pour 4 : le *O*-benzoyl-1 *O*-cyclohexylidène-2.3 *D*-érythrofuranose 8.

Le spectre R. M. N. du dérivé *O*-benzoylé cristallin [F 68-69°, $[\alpha]_D^{20} - 96°$ ($c = 0,97$; $CHCl_3$)] obtenu après dégradation du produit *B*, est en de nombreux points comparable à celui du dérivé *O*-isopropylidène-2.3 β-*L*-érythrofuranose ([4]) sauf en ce qui concerne le signal à $6,37.10^{-6}$ (singulet) fortement déplacé vers les champs faibles (signal à $5,6.10^{-6}$ pour le dérivé *O*-isopropylidène-2.3 β-*L*-érythrofuranose). Ce singulet, dû au proton anomérique, est compatible avec une disposition *trans* des hydrogènes sur les carbones C-1 et C-2 (isomère β 7 ou 8) et le déplacement vers les champs faibles s'explique par la présence du groupement benzoyle en C-1.

Néanmoins, ces données R. M. N. ne peuvent permettre de différencier entre les dérivés 7 et 8 mais excluent définitivement la structure 6; elles confirment la formation d'une lactone 1.5 pendant la réaction de cétalisation.

Les deux dérivés 7 et 8 sont en fait deux énantiomères; ils diffèrent l'un de l'autre seulement par le signe de leur pouvoir rotatoire spécifique.

Afin de préciser la structure du produit de dégradation de *B*, le dérivé 7 a été préparé à partir du dérivé *A* dont la structure 1 a été précédemment établie, par la même suite de réactions que celle utilisée pour la dégradation du produit *B*. Le dérivé 7 ainsi obtenu a les mêmes propriétés que le dérivé benzoylé issu de *B*, mais les pouvoirs rotatoires spécifiques de ces deux dérivés benzoylés sont opposés [pour 7 : $[\alpha]_D^{20} + 95°,5$ ($c = 1,11$; $CHCl_3$), pour le dérivé benzoylé issu de *B* : $[\alpha]_D^{20} - 96°$ ($c = 0,97$; $CHCl_3$)]; il en découle que la dégradation du produit *B* conduit au dérivé *O*-benzoyl-1 *O*-cyclohexylidène-2.3 β-*D*-érythrofuranose 8 et que *B* est la *O*-cyclohexylidène-3.4 *D*-ribono-1.5 lactone 4.

Grâce à l'action de la cyclohexanone sur la *D*-ribono-1.4 lactone, nous disposons d'une méthode aisée pour préparer des dérivés *D* et *L* de l'érythrose pouvant présenter un intérêt biologique [([5]), ([6])].

(*) Séance du 17 novembre 1969.

([1]) L. Hough, J. K. N. Jones et D. L. Mitchell, *Can. J. Chem.*, 36, 1958, p. 1720.

([2]) R. J. Abraham, L. D. Hall, L. Hough et K. A. Mc Lauchlan, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 748.

([3]) H. Zinner, H. Voigt et J. Voigt, *Carbohyd. Res.*, 7, 1968, p. 38.

([4]) A. S. Perlin, *Can. J. Chem.*, 42, 1964, p. 1365.

([5]) Les composés décrits dans ce travail ont donné des analyses élémentaires en accord avec la théorie.

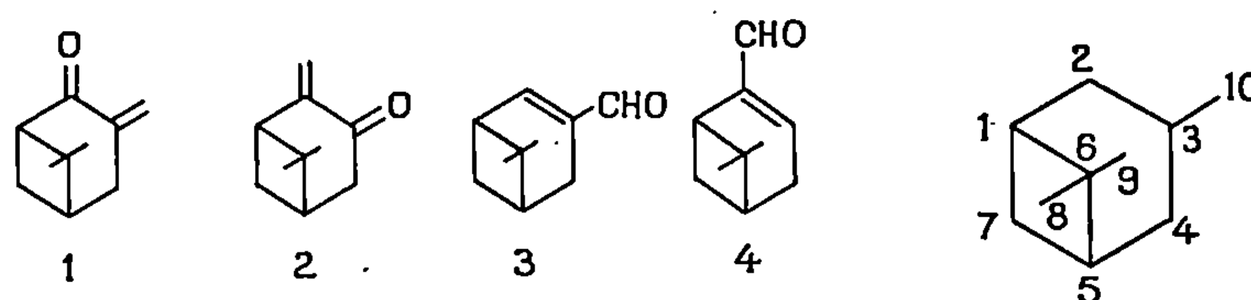
([6]) Cette étude a bénéficié d'une aide financière de la Ligue nationale française contre le Cancer et de la Délégation générale à la Recherche scientifique et technique auprès du Premier Ministre, Comité de Biologie moléculaire, Convention n° 67-0192.

(*Institut de Chimie des Substances naturelles,*
C. N. R. S.,
91, *Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

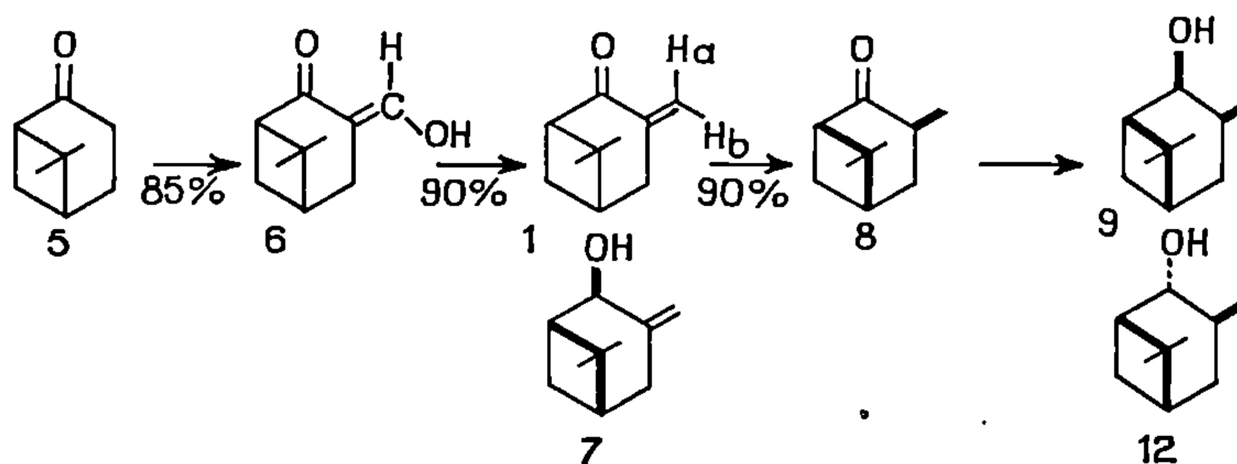
CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèses à partir de la nopinone*. Note (*) de Mme YVONNE BESSIÈRE-CHRÉTIEN et M. BRAHIM MEKLATI, présentée par M. Henri Normant.

A partir de la nopinone 5, on prépare la diméthyl-6.6 méthylène-3 bicyclo-(3.1.1) heptanone-2 (1), isomère de la pinocarvone 2, et le diméthyl-6.6 bicyclo-(3.1.1) heptène-2 carboxaldéhyde-3 (3), isomère du myrténal 4.

Afin de poursuivre des études d'hydroboration dans la série bicyclo-(3.1.1) heptanique, principalement sur des dérivés possédant une fonction oxygénée en α de la double liaison, nous avons préparé la cétone 1, isomère de la pinocarvone 2, et l'aldéhyde 3, isomère du myrténal 4.

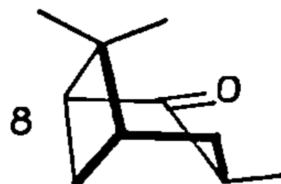


DIMÉTHYL-6.6 MÉTHYLÈNE-3 BICYCLO-(3.1.1) HEPTANONE-2 (1). — Manson et Wood ([1]) ont préparé des méthylène-2 céto-3 stéroïdes de façon très simple : l'hydroxyméthylène cétone obtenue par condensation de Claisen d'une cétone avec le formiate d'éthyle, est traitée par une solution aqueuse de formaldéhyde en présence de carbonate de potassium; on obtient directement la méthylène cétone. A partir de la nopinone 5 nous préparons ainsi la cétone 1.

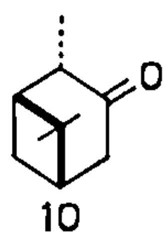


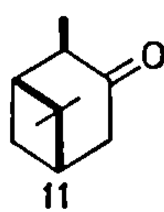
La réduction de 1 par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther, suivie d'une hydrolyse en milieu neutre donne un mélange de 7 (40 %, d'après C. P. V. et R. M. N.) et des alcool et cétone saturés 9 et 8 ([2]). Nous étudions actuellement diverses conditions de réduction de la cétone 1.

Par hydrogénation dans le méthanol en présence de charbon palladié à 5 %, 1 donne la *cis*-méthyl-nopinone ([3]) 8 (pure d'après R. M. N., C. P. V.), qui reste inchangée au cours d'essais d'équilibration. Cet épimère stable doit avoir le cyclohexane-(1.2.3.4.5.6) sous la forme quasi-chaise.



Pour les cétones isomères, pinocamphone 10 et isopinocamphone 11, l'épimère *trans* 10 le plus stable n'existe que dans la proportion de 75 à 80 % à l'équilibre. Cette différence dans les pourcentages à l'équilibre des cétones en 2 et en 3 les plus stables s'explique par les géométries différentes du carbone 2 dans 10 et 11 et du carbone 3 dans 8.

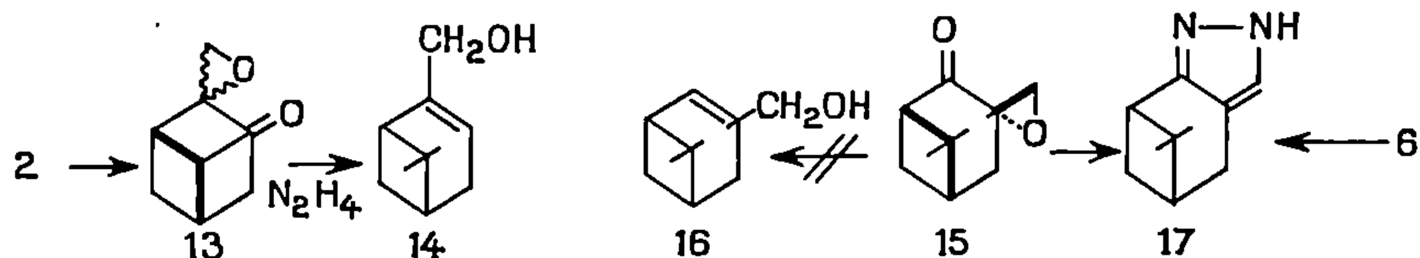




La méthylnopinone 8 a été décrite comme produit d'hydrogénation de l'hydroxyméthylène nopinone 6 ([4]); mais nous n'avons pu l'isoler en bon rendement de cette manipulation. Elle est également signalée comme produit d'hydroboration-oxydation de l'orthodène ([5]).

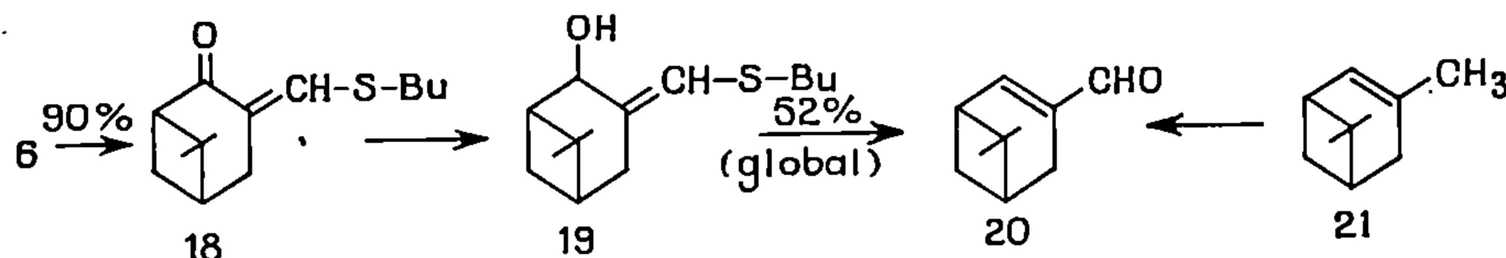
La cétone 8 est réduite par l'aluminohydrure de lithium en alcool 9 (contenant 8 à 10 % de 12 d'après la R. M. N.), *p*-nitrobenzoate, F 105-106°.

Diméthyl-6.6 bicyclo-(3.1.1) heptène-2 carboxaldéhyde-3, (3). — En appliquant la réaction de Wharton ([6]) aux deux époxydes de la pinocarbone 13, Klein et Ohloff ([7]) ont obtenu le myrténol 14.



Par cette même réaction, nous pensions obtenir l'alcool 16 à partir de l'époxyde 15 stéréochimiquement pur (Rdt 60 % à partir de 1). Jusqu'à maintenant, malgré diverses modifications du mode opératoire, nous n'avons isolé que le pyrazole 17, identique au dérivé obtenu directement à partir de l'hydroxyméthylène 6.

La réduction de l'hydroxyméthylène 6 par l'aluminohydrure de lithium dans l'éther donne un mélange de produits : cétone saturée 8, alcool éthylénique 7 et aldéhyde éthylénique 20. De tels mélanges sont obtenus à partir de l'hydroxyméthylène camphre [(2), (8)]. Mais en suivant la méthode indiquée par Ireland et Marshall (9), la réduction de la butylthiométhylène nopinone 18, suivie d'une hydrolyse acide de l'alcool 19 non purifié, conduit à l'aldéhyde cherché 20.



Nous obtenons ce même aldéhyde, par oxydation sélénieuse de l'orthodène 21 précédemment synthétisé par l'un de nous (10); cette dernière préparation est moins directe que celle que nous venons d'exposer.

Caractéristiques des produits obtenus. — Les pouvoirs rotatoires sont mesurés avec un appareil « Perkin-Elmer » 141 à 21°, 589 nm, la concentration *c* étant exprimée en grammes pour 100 cm^3. Les spectres ultraviolets sont enregistrés sur un « Beckman » DK 2. Les spectres infrarouges sont effectués avec un « Infracord Perkin-Elmer » et les spectres de R. M. N. avec un appareil « Varian » A 60, le tétraméthylsilane étant pris comme référence interne, le tétrachlorure de carbone comme solvant et les déplacements chimiques étant exprimés en parties par million.

Nopinone 5, produit de départ : (α) + 6° (*c* 5, cyclohexane).

Hydroxyméthylène nopinone 6 : $É_{0,05}$ 52-56°; (α) + 14° (*c* 5, EtOH).

Ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 275 nm, ε 5 490.

Infrarouge : 1650 cm^{-1} (C=O) et 1590 cm^{-1} (C=C).

R. M. N. : CH_3-8, 1,35; CH_3-9, 0,95; 1 H (C$\underline{H}$OH), 7,17 (pic large).

Méthylène nopinone 1 : $É_{0,1}$ 37-40°; (α) + 20°,5 (*c* 5, cyclohexane).

Ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 225 nm, ε 9 000, et λ_{max} 332 nm, ε 30.

Infrarouge (CCl_4) : 1705 cm^{-1} (C=O) et 1620 cm^{-1} (C=C).

R. M. N. : CH_3-8, 1,35; CH_3-9, 0,85; 1 H (*b*), 5,35 (multiplet); 1 H (*a*), 6,22 (multiplet).

Cis-méthyl nopinone 8 : $É_{0,1}$ 34-36°; (α) + 17°,5 (*c* 5, cyclohexane).

Ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 287 nm, ε 25.

Infrarouge (CCl_4) : 1710 cm^{-1}.

R. M. N. : CH_3-8, 1,33; CH_3-9, 0,72; CH_3-10, 1,10 (doublet, J = 6 c/s).

Cis-méthyl cis-nopinol 9 : $É_{0,05}$ 50°; (α) + 14° (*c* 5, cyclohexane).

Infrarouge (liquide) : 3 400 cm^{-1}.

R. M. N. : CH_3-8, 1,17; CH_3-9, 0,97; CH_3-10, 1,02 (doublet, J = 6 c/s); 1 H (C-2—H), 4,2 (quadruplet, J_{23} = 7,5 c/s, J_{21} = 4 c/s) (pour 12 : 3,65);

on observe parfois un quintuplet, par couplage avec l'atome d'hydrogène de l'hydroxyle (J = 4 c/s), ce dernier étant alors dédoublé.

Époxyde de la méthylène nopinone 15 : $É_{0,1}$ 60° ; (α) — 35° (*c* 5, EtOH).

Ultraviolet (EtOH) : λ_{max} 294 nm, ε 20.

Infrarouge (liquide) : 1700 cm^{-1}.

R. M. N. : CH_3-8, 1,37 ; CH_3-9, 0,93 ; 1 H (C-10—H), 2,7 (doublet, J = 7 c/s) ; 1 H (C-10—H), 3,2 (doublet, J = 7 c/s).

Dérivé pyrazolique 17 : F 95° ; (α) — 26° (*c* 5, cyclohexane).

Ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 223 nm, ε 6120 ; épaulement vers 300 nm, ε 10.

Infrarouge (CCl_4) : 3100 et 1575 cm^{-1}.

R. M. N. : CH_3-8, 1,42 ; CH_3-9, 0,68 ; 1 H, 7,15 ; 1 H (de NH), 10,96.

Butylthiométhylène nopinone 18 : (α) — 13°,5 (*c* 5, cyclohexane).

Ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 293 nm, ε 21 000.

Infrarouge (liquide) : 1680 cm^{-1} (C=O) et 1560 cm^{-1} (C=C).

R. M. N. : CH_3-8, 1,35 ; CH_3-9, 0,85 ; 1 H (C=CH), 7,52 (triplet, J = 1,7 c/s).

Butylthiométhylène nopinol 19 :

Infrarouge : 3 350 cm^{-1} (OH) et 1600 cm^{-1} (C=C).

R. M. N. : CH_3-8, 1,23 ; CH_3-9, 0,96 ; 1 H (C-2—H), 4,42 (pic large) ; 1 H (C=CH), 6,22 (quadruplet, J = 1,7 c/s).

Diméthyl-6.6 *bicyclo*-(3.1.1) *heptène*-2 *carboxaldéhyde*-3 (20) : $É_{0,05}$ 37° ; (α) — 112°,5 (*c* 5, EtOH).

Ultraviolet (cyclohexane) : λ_{max} 243 nm, ε 11950 et λ_{max} 328 nm, ε 45.

Infrarouge (liquide) : 2 690, 2 780 et 1675 cm^{-1} (C—H et C=O de l'aldéhyde) ; 1620 cm^{-1} (C=C).

R. M. N. : CH_3-8, 1,35 ; CH_3-9, 0,80 ; 1 H (C = CH), 7,28 (doublet de quadruplets, J = 5,5 et 1,5 c/s) ; 1 H (CHO), 9,45 (singulet).

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) A. J. MANSON et D. WOOD, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3434.
(2) J. C. RICHER et R. CLARKE, *Tetrahedron Letters*, 1964, p. 935.
(3) *cis* ou *trans* seront exprimés par rapport au pont gem-diméthylé.
(4) A. KÖTZ et E. LEMIEN, *J. prakt. Chem.*, (2), 90, 1914, p. 314.
(5) E. KLEIN et W. ROJAHN, *Chem. Ber.*, 100, 1967, p. 1902.
(6) P. S. WHARTON et D. H. BOHLEN, *J. Org. Chem.*, 26, 1961, p. 3615.
(7) E. KLEIN et G. OHLOFF, *Tetrahedron*, 19, 1963, p. 1091.
(8) J. C. RICHER et C. LAMARRE, *Can. J. Chem.*, 45, 1967, p. 1581.
(9) R. E. IRELAND et J. A. MARSHALL, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, p. 1615.
(10) Y. BESSIÈRE-CHRÉTIEN et J. P. BRAS, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2221.

(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure,
Laboratoire de Mécanismes réactionnels
associé au C. N. R. S.,
24, rue Lhomond,
75-Paris, 5e.)

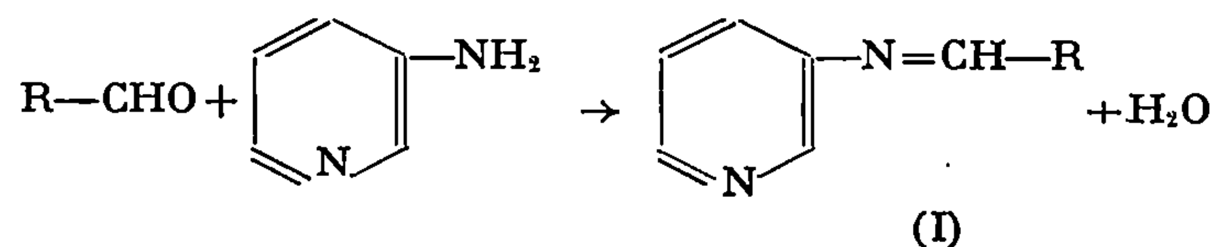
CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparations et réductions d'aldimines aliphatiques de l'amino-3 pyridine.* Note (*) de MM. **René Tiollais**, **Hervé Bouget**, **Jean Huet** et Mme **Armelle Sauleau**, transmise par M. Henri Normant.

Les aldimines R—CH=N—(pyridyl-3) préparées au sein de l'*alcool* à partir de l'amino-3 pyridine et d'aldéhydes aliphatiques, sont instables, mais ont pu être hydrogénées en amines correspondantes.

Les aldimines R—CH=C(R')—CH=N—(pyridyl-3) préparées *sans solvant* à partir d'aldéhydes aliphatiques crotonisables sont stables. Divers modes de réduction ont été utilisés.

Si l'action de l'amino-3 pyridine sur les aldéhydes aromatiques ([1]) ou hétérocycliques ([2]) est bien connue, il n'en est pas de même pour les aldéhydes aliphatiques où seuls le formol [([3]), ([4])] et le glyoxalate d'éthyle ([5]) ont fait l'objet de travaux.

1. N-(3)-pyridyl-alcoyl-imines. — *a. Préparation.* — La réaction à froid, au sein de l'éthanol, d'une quantité équimoléculaire d'amino-3 pyridine et d'aldéhydes aliphatiques crotonisables ou non, fournit, après distillation, les imines correspondantes :



Les imines (I) ainsi préparées sont rassemblées dans le tableau suivant :

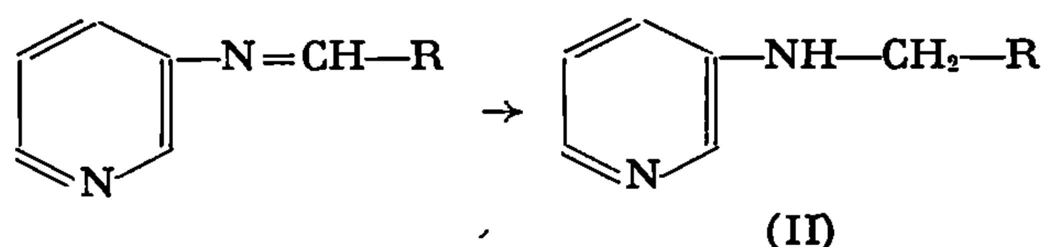
R.	$É_p$ (°C/mm Hg).	$n_{D/t}$.	Rdt (%).
$(CH_3)_2CH$—	67/0,9	1,5246/21	55
C_3H_7—	74/0,6	1,5411/19,5	60
C_2H_5—	54/0,4	1,5449/19	52
C_6H_{13}—	92/0,2	1,5550/19	50

Ce sont des liquides instables dont seuls les points d'ébullition et indices de réfraction ont pu être déterminés. En effet, ces imines se transforment spontanément en des solides « A » qui posséderaient la formule globale $R-CH\ (C_5H_5N_2)_2$.

Des isomères « B » de ces solides peuvent être obtenus par condensation à froid, sans solvant, de deux molécules d'amino-3 pyridine et d'une molécule d'aldéhyde. Dans le cas où $R=(CH_3)_2CH$— il a été possible de transformer le solide « B » en solide « A ».

Cette transformation et les structures des deux types de solides sont en cours d'étude et feront l'objet d'un Mémoire ultérieur.

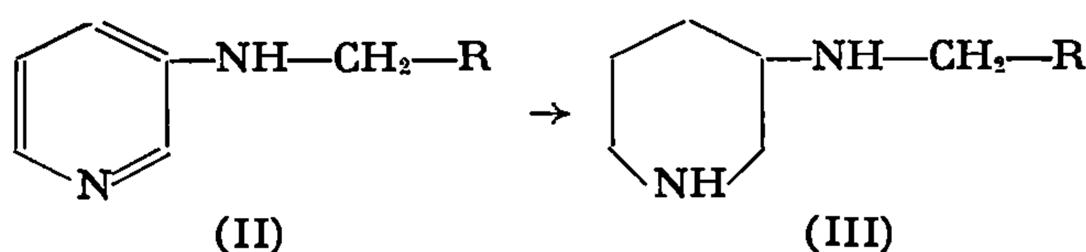
b. Hydrogénation. — Les imines précédentes sous l'action de $LiAlH_4$ au sein de l'éther conduisent aux amines pyridiniques correspondantes :



(II)

R.	$É_p$ (°C/mm Hg).	$n_{D/t}$.	F (°C).	Rdt (%).
$(CH_3)_2CH$—	82/0,4	–	28	60
C_3H_7—	86/0,15	–	30	70
C_2H_5—	89/0,6	1,5570/19	–	83

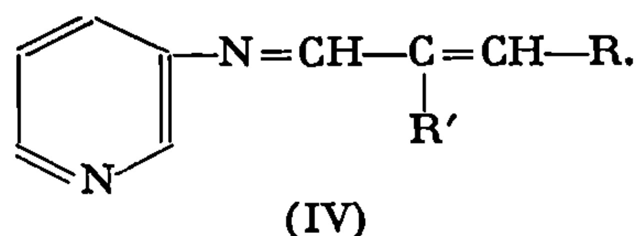
Les amines (II) sont transformées en amines pipéridiniques (III) par l'hydrogène (100 kg/cm²) au sein de l'acide acétique anhydre en présence de platine d'Adams à 60° :



(II) (III)

R.	$É_p$ (°C/mm Hg).	$n_{D/t}$.	F (°C).	Rdt (%).
$(CH_3)_2CH$—	44,5/0,3	1,4697/19	–	75
C_3H_7—	54/0,4	–	24	70
C_2H_5—	48/0,3	–	25	70

2. N-3-PYRIDYL-ALCOYLIDÈNES-IMINES. — *a. Préparation.* — La condensation à chaud d'une molécule d'amino-3 pyridine et d'une molécule d'aldéhyde aliphatique crotonisable, en l'absence de tout solvant, fournit l'imine éthylénique :



(IV)

résultant de la crotonisation de la fraction aldéhydique. Ce sont des liquides jaunes, stables :

R.	R′.	$É_p$ (°C/mm Hg).	$n_{D/t}$.	$d_{4/t}$.	Rdt (%).
C_3H_7—	C_2H_5—	95/0,1	1,5638/21,5	0,9117/21,5	50
*C_3H_7—	C_2H_5—	93/0,05	1,5640/18	0,9119/18	40
*CH_3—	H—	77/0,2	1,6250/21,5	–	72
*C_2H_5—	CH_3—	75/0,03	1,5858/21	1,0453/21	45
C_2H_5—	CH_3—	82/0,15	1,5858/21	1,0453/21	55

Un certain nombre de ces imines * a pu être préparé également avec les aldéhydes correspondants préalablement crotonisés. Dans ce cas les rendements calculés à partir de l'aldéhyde saturé de départ sont plus faibles, à cause de la réaction de crotonisation.

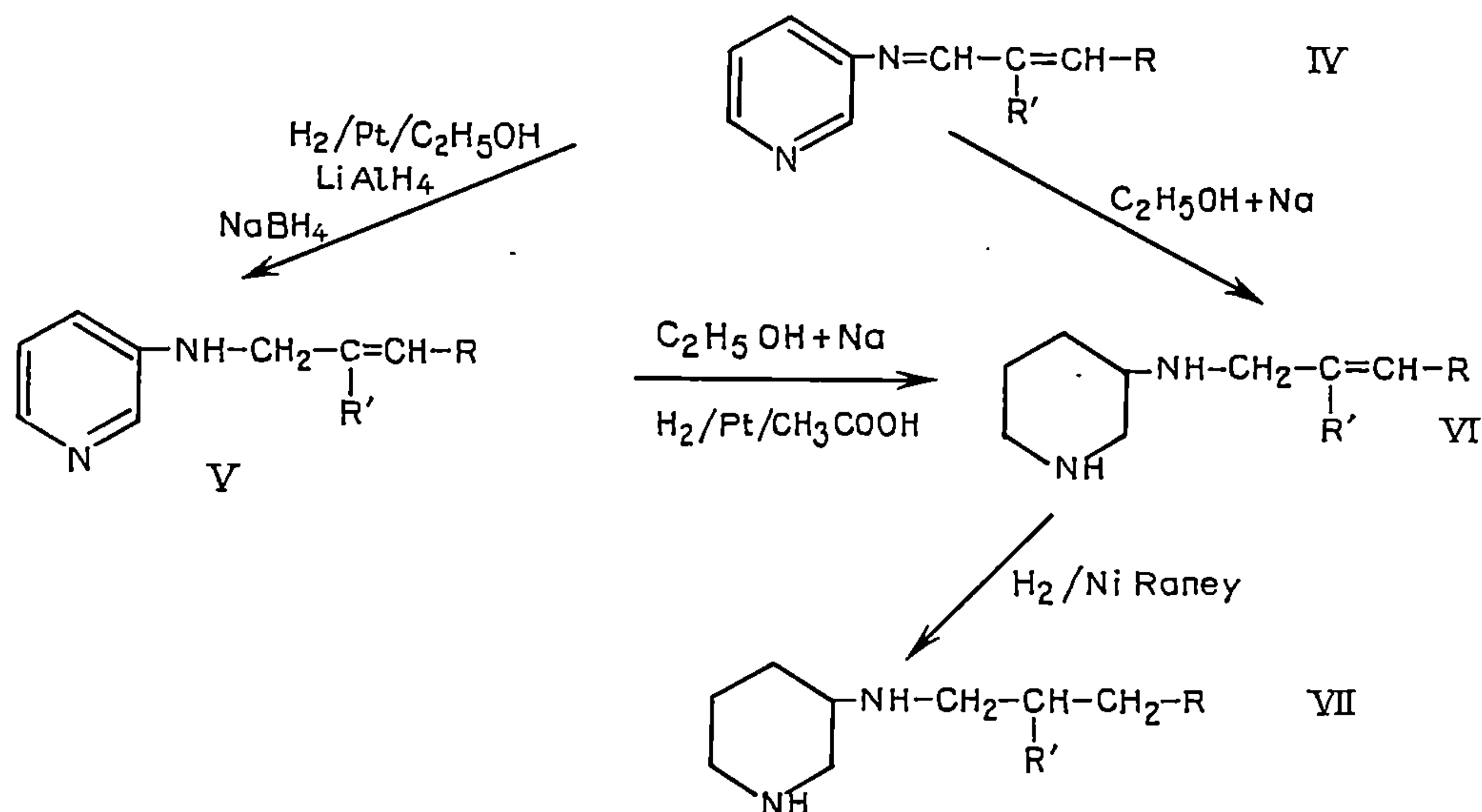
b. Hydrogénation. — Les différents sites insaturés des imines (IV) peuvent être réduits sélectivement par divers agents :

— Double liaison azométhine par $H_2/Pt/C_2H_5OH$, $LiAlH_4$ et $NaBH_4/CH_3OH$.

— Noyau pyridine par $C_2H_5OH + Na$ et $H_2/Pt/CH_3COOH$.

— Double liaison éthylénique par H_2/Ni Raney.

Le tableau suivant résume les diverses transformations effectuées :



Pour le cas où $R = -C_3H_7$ et $R' = -C_2H_5$, les constantes des composés (V), (VI) et (VII) sont résumées dans le tableau :

	$\acute{E}_p$ (°C/mm Hg).	$n_{D/t}$.	$d_{4/t}$.	Rdt (%).
(V).............	128/0,5	1,5368/22	0,9640/22	74
(VI)............	89/0,2	1,4812/19	0,8985/19	70
(VII)...........	84/0,2	1,4735/21	0,8956/21	70

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) A. Kirpal et E. Rieter, *Chem. Ber.*, 60, 1927, p. 664.
(2) T. Takahashi, H. Saïkachi, S. Yoschina et C. Mizuno, *J. Pharm. Soc. Japan*, 60, 1949, p. 284.
(3) A. Ninz et O. V. Schickh, *Chem. Ber.*, 68, 1935, p. 315.
(4) M. Marzona et R. Carpignano, *Ann. Chim.* (Rome), 55, n° 10, 1965, p. 1007.
(5) J. M. Tien et I. M. Hunsberger, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 6604.

(Laboratoire de Chimie organique et de Pharmacie chimique, Faculté mixte de Médecine et de Pharmacie, avenue du Professeur-Léon-Bernard, 35-Rennes, Ille-et-Vilaine.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation et propriétés du di(α-tétrahydropyrannylamino)-1.4 benzène.* Note (*) de MM. CHARLES GLACET et GUY ADRIAN, présentée par M. Henri Normant.

Le di(α-tétrahydropyrannylamino)-1.4 benzène s'obtient facilement en effectuant l'aminolyse de l'α-diméthylamino tétrahydropyranne par la paraphénylènediamine. Il est hydrogènè en di(ω-hydroxyamylamino)-1.4 benzène que l'on peut déshydrater en ω-hydroxyamylamino-1 pipéridino-4 benzène ou en bispipéridino-1.4 benzène.

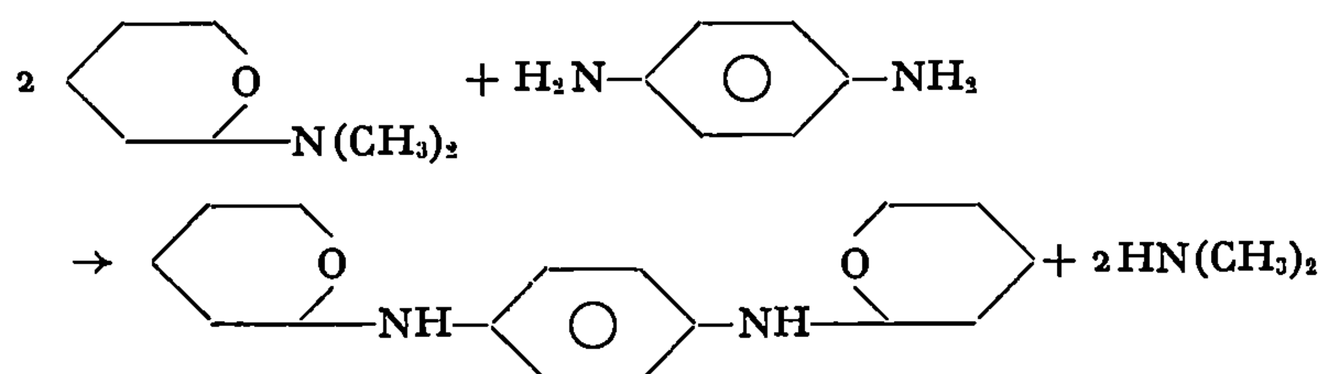
Il est maintenant facile de préparer les α-tétrahydropyrannyl amines simples ou complexes par au moins quatre méthodes [*voir*, par exemple, (1) à (4)]. Il n'est pas beaucoup plus difficile d'obtenir des di(N.N′-tétrahydropyrannyl) diamines. Nous nous bornerons dans cette Note à indiquer la préparation et quelques réactions du di-(tétrahydropyrannylamino)-1.4 benzène; d'autres di(tétrahydropyrannyl) diamines aromatiques ou aliphatiques seront décrites dans un autre périodique.

Si l'on en croit J. J. Louvar (5), ce composé aurait été obtenu en condensant la paraphénylène diamine et le dihydropyranne, en solution dans le dioxane à 0° et en présence d'acétate mercurique. Les constantes des composés préparés par cette méthode ne sont pas indiquées, à l'exception de celles de l'anilinotétrahydropyranne qui étaient connues (1). Il nous a semblé étonnant que le parahydrophénylaminòtétrahydropyranne (6) puisse être obtenu en présence de *sels mercuriques*, alors que ce composé est détruit par des corps beaucoup moins électrophiles, en particulier par les alcools primaires.

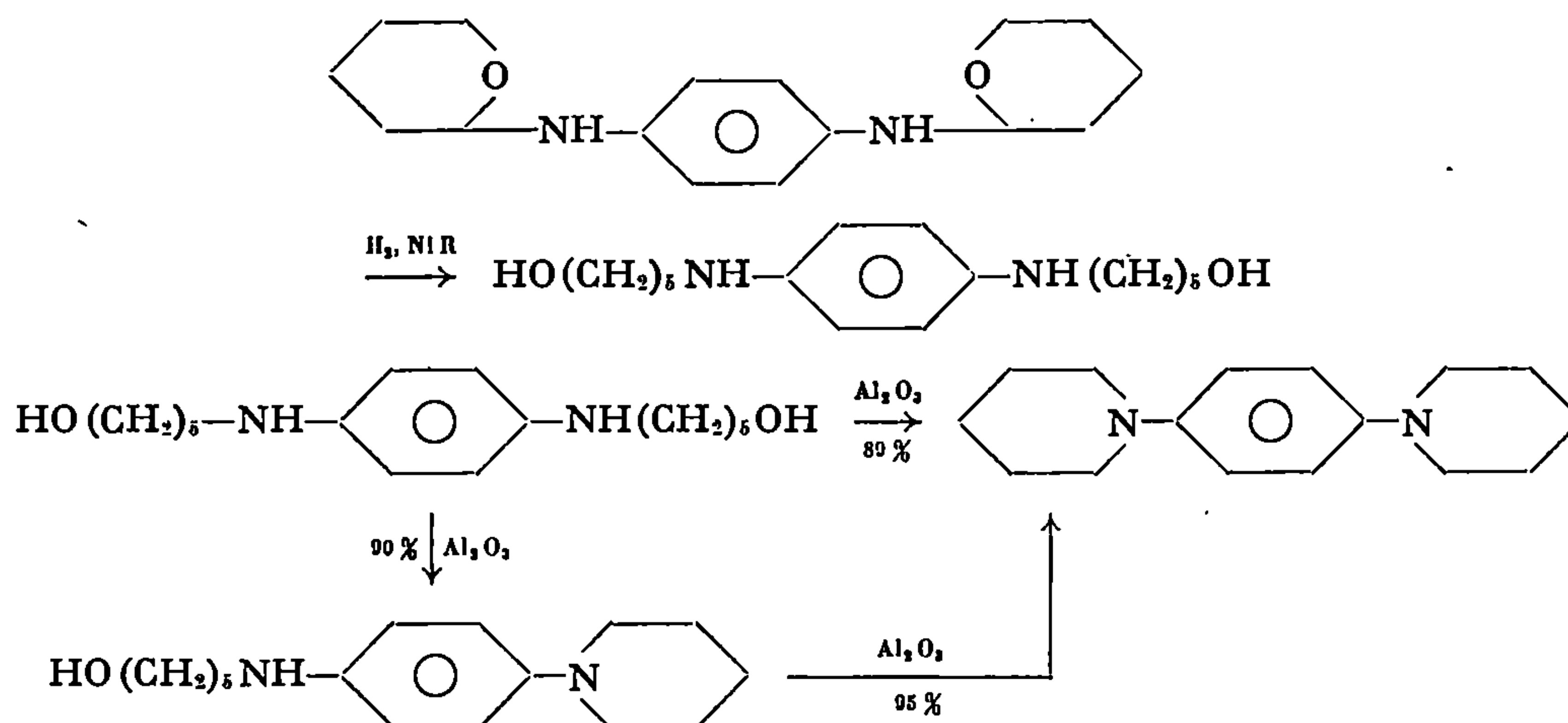
Nous avons essayé de répéter quatre des cinq préparations que cite Louvar. Il est exact que les sels mercuriques catalysent l'addition des amines aromatiques simples sur la liaison éthylénique du dihydropyranne; cette réaction s'effectue à froid, alors que l'addition non catalysée (7) ou facilitée par la présence de phosphate d'amine (1) ne s'obtient qu'à chaud; par contre, la technique de Louvar entraîne la formation d'une quantité importante de résines qui rendent difficile l'extraction de l'aminoépoxyde.

Nous n'avons pu obtenir, dans ces conditions, ni le parahydroxyphénylamino tétrahydropyranne, ni le di(tétrahydropyrannylamino)-1.4 benzène. De plus, lorsque l'on place le premier de ces composés dans les conditions de préparation indiquées par Louvar, il est complètement détruit; le second, pourtant plus stable, n'a pu être récupéré que dans la proportion de 18 %.

Nous nous sommes alors adressés à une méthode beaucoup plus douce de préparation des aminotétrahydropyrannes : l'aminolyse du diméthylaminotétrahydropyranne par les diamines.



Le rendement de la préparation est à peu près quantitatif. La structure de ce di(tétrahydropyrannylamino) benzène est établie par l'hydrolyse acide en ω-hydroxypentanal et paraphénylène diamine, ainsi que par l'hydrogénation en di(ω-hydroxyamylamino)-1.4 benzène. Cette dialcoylol-diamine n'était pas connue; elle est déshydratée à peu près sélectivement en présence d'alumine en bispipéridino-1.4 benzène bien connu [8] ou en ω-hydroxyamylamino-1 pipéridino-4 benzène :



Pour obtenir le produit de monodéshydratation il suffit de chauffer vers 300° la dialcoyldiamine, additionnée du tiers de son poids d'alumine, en ajustant la pression (10 mm de mercure) pour que le produit de mono-déshydratation distille à mesure qu'il se forme. Si l'on distille plus lentement on obtient directement le bispipéridinobenzène.

Préparation de l'α-anilinotétrahydropyranne selon la technique de Louvar. — Les meilleurs résultats ont été obtenus en solution éthérée; on maintient 2 h à 0° et laisse réchauffer pendant 1 h de 0 à 18°. Rdt : 70 % par rapport à l'aniline introduite, 35 % par rapport au dihydropyranne mis en réaction et 55 % par rapport au dihydropyranne consommé.

α-(*paraméthylanilino*)*tétrahydropyranne*, $C_{12}H_{17}NO$. — Il a été préparé dans les mêmes conditions que l'α-anilinotétrahydropyranne en catalysant la réaction par le nitrate mercurique. Rdt : 53 % par rapport à l'amine. $É_{0,75}$ 108°; F 84,5-85°. N %, calculé, 7,34; trouvé, 7,34 (par l'acide perchlorique en solution acétique).

L'hydrolyse fournit 90 % de la 2.4-D. N. P. de l'ω-hydroxypentanal et la paratoluidine isolée avec un rendement de 80 %.

Di(α-tétrahydropyrannylamino)-1.4 benzène, $C_{16}H_{24}N_2O_2$. — 10,8 g (0,1 mole) de paraphénylènediamine et 116 % de la théorie de diméthylaminotétrahydropyranne sont chauffés de 60 à 80°, sous une pression que l'on fait varier de 136 à 26 mm de mercure, de manière à distiller continuellement la diméthylamine malgré l'élévation progressive du point d'ébullition de la solution. La réaction est complète en 5 h. On chasse sous 2 mm l'excès de diméthylaminotétrahydropyranne et cristallise dans 180 ml d'acétate d'éthyle et 20 ml de paradioxane. Rdt : 97 %. F_{inst} 118-119°. N %, calculé, 10,14; trouvé, 10,14.

L'hydrolyse acide en ω-hydroxypentanal (87 % de 2.4-D. N. P.) et paraphénylène diamine (83 %) vérifie la structure proposée.

Di(ω-hydroxyamylamino)-1.4 benzène, $C_{16}H_{28}N_2O_2$. — L'hydrogénation du di(α-tétrahydropyrannylamino)-1.4 benzène est réalisée facilement au contact de nickel Raney, à 23-27° et à pression atmosphérique.

Le produit d'hydrogénation étant peu soluble dans le benzène on a utilisé comme solvant le mélange benzène (4 p.) et alcool isopropylique (1 p.). On cristallise à froid 81 % de produit presque pur de premiet jet. F 78,2-78°,5 (du benzène). N %, calculé, 9,99; trouvé, 10,07.

ω-hydroxyamylamino-1 pipéridino-4 benzène, $C_{16}H_{26}N_2O$. — Par distillation rapide d'un mélange de 10 g de di(alcoylolamino) benzène et de 3 g d'alumine Prolabo chauffé à 300° on obtient 8,5 g (90,5 %) de produit de monodéshydratation cyclisante. $É_{0,5}$ 170°; F 72-73° (du toluène). N %, calculé, 10,68; trouvé, 10,70.

Bispipéridino-1.4 benzène, $C_{16}H_{24}N_2$. — Il est obtenu avec un rendement de 89 % par distillation lente du di(ω-hydroxyamylamino)-1.4 benzène chauffé à 300° en présence d'alumine. La même réaction effectuée à partir de l'ω-hydroxyamylamino-1 pipéridino-4 benzène fournit le même produit avec un rendement de 95 %. Son point de fusion : F 108-109° (de l'acétate d'éthyle), et celui de son dipicrate : F_{inst} 192° (de l'alcool) sont bien ceux qu'indique la littérature [8]. Ce produit s'oxyde facilement à l'air; il se conserve à l'état de dichlorhydrate.

Dichlorhydrate de bispipéridino-1.4 benzène, $C_{16}H_{26}N_2Cl_2$. — F_{inst} 185-188°. Rdt 89 %, de l'alcool. Cl %, calculé, 22,35; trouvé, 22,17 (gravimétrie).

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) C. GLACET, *Comptes rendus*, 234, 1952, p. 635.
(2) C. GLACET, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1954, p. 575.
(3) C. GLACET et D. VÉRON, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1347.
(4) E. L. ELIEL et R. A. DAIGNAULT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 30, 1965, p. 2450.
(5) J. J. LOUVAR, *Universal Oil Products Company*, Brevet américain n° 3.004.039, 1961.
(6) C. GLACET et J. C. COUTURIER, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1624.
(7) C. GLACET et G. BONNEMAISON, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 305.
(8) N. J. LEONARD et R. R. SAUERS, *J. org. Chem.*, 21, 1956, p. 1187.

(*Laboratoire de Chimie organique I,*
Faculté des Sciences,
B. P. n° 36, 59-*Lille-Distribution, Nord.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de dérivés halogénés à l'aide du chlorure de thionyle, en milieu hexaméthylphosphotriamide (HMPT).* Note (*) de MM. **Jean F. Normant, Jean P. Foulon** et **Henri Deshayes**, présentée par M. Henri Normant.

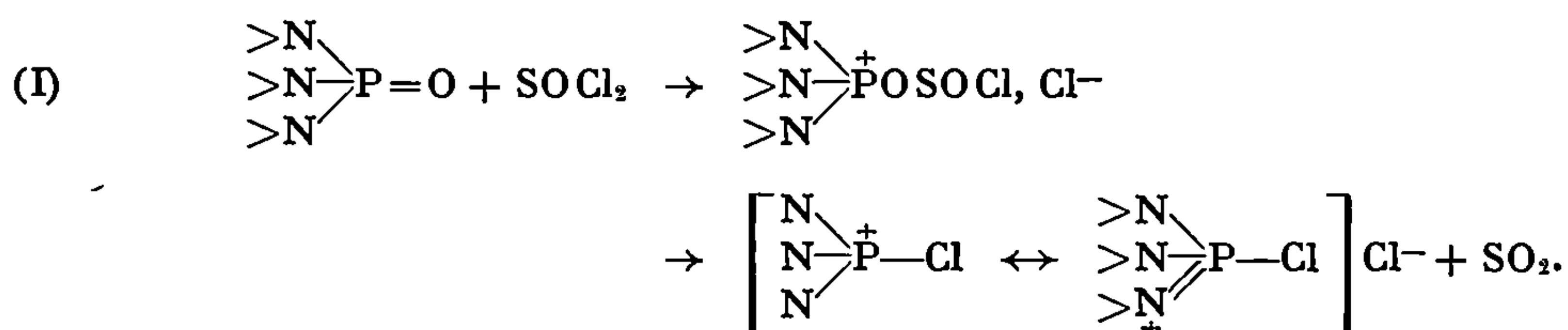
Le mélange $SOCl_2$, HMPT est un bon agent de transformation des alcools et acides en chlorures d'alcoyle et d'acyle. Le solvant fixe l'acide chlorhydrique libéré; dans plusieurs cas il est préférable à la pyridine. Les estérifications des chlorures d'acide sont réalisées à basse température, même par les alcools tertiaires, avec de bons rendements.

Le chlorure de thionyle est d'un emploi très répandu, les transformations :



$$ROH \rightarrow RCl \quad \text{et} \quad RCOOH \rightarrow RCOCl$$

sont souvent réalisées au reflux du réactif pris en net excès. L'utilisation de pyridine permet d'obtenir de meilleurs rendements. Une nette amélioration résulte de l'addition de diméthylformamide, qui joue un rôle catalytique [(1), (2)] : l'agent chlorurant est alors $ClCH{=}\overset{+}{N}(CH_3)_2Cl^-$. Nous avons envisagé une transformation similaire de l'amide phosphorique :



(I) $(>N)_3P{=}O + SOCl_2 \rightarrow (>N)_3\overset{+}{P}OSOCl,\ Cl^- \rightarrow \left[(N)_3\overset{+}{P}{-}Cl \leftrightarrow (>N)_2(>\overset{+}{N})P{-}Cl\right]Cl^- + SO_2.$

Nos premiers résultats infirment cette hypothèse.

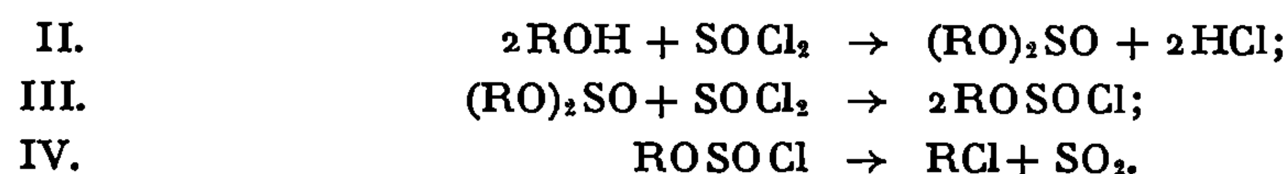
D'autre part, au cours des réactions :



$$ROH + SOCl_2 \rightarrow ROSOCl + HCl \rightarrow RCl + SO_2,$$

le rôle de HCl dans la deuxième étape a été mis en évidence par Young (3) en série allylique : cet auteur a montré que la formation d'un complexe HCl-éther, covalent, entraînait une transposition allylique totale (SN'*i*); au contraire, un complexe ionique : $Bu_3N^+Cl^-$ entraîne a conservation de structure (SN 2). Le complexe HCl, HMPT, peu soluble, ($K_{diss} \simeq 10^{-4}$) ne devrait pas intervenir dans nos réactions (4).

Les alcools primaires sont très rapidement transformés : nous avons observé la formation *successive* de sulfite, chlorosulfite, chlorure :

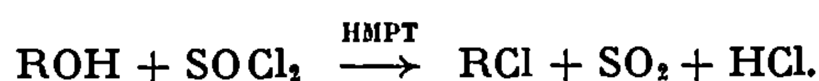


II. $2ROH + SOCl_2 \rightarrow (RO)_2SO + 2HCl;$

III. $(RO)_2SO + SOCl_2 \rightarrow 2ROSOCl;$

IV. $ROSOCl \rightarrow RCl + SO_2.$

TABLEAU I.



$$ROH + SOCl_2 \xrightarrow{HMPT} RCl + SO_2 + HCl.$$

ROH.	t (°C) ([a]).	Équivalent HMPT.	RCl (%).	R (—H) (%).
n-C_4H_9OH	—10	1	90	tr.
n-$C_7H_{15}OH$	—10	1	87	–
n-$C_7H_{15}OH$	—10	1/2	87	–
n-$C_7H_{15}OH$	—10	1/10	43	–
⬡—OH	—10	1	tr. ([b])	–
⬡—OH	+60	1	tr.	31
n-$C_5H_{11}CHOHCH_3$	+10	1	79	tr.
(n-$C_3H_7)_2CHOH$	—20	1	47	18
$C_2H_5C(CH_3)_2$ (OH)	+10	1	58	–

([a]) 1 $SOCl_2$ est versé sur 1 ROH + l'équivalent de HMPT à la température indiquée on laisse le mélange revenir à température ambiante en 3 h et on hydrolyse, ou on distille RCl directement.

([b]) Traces.

Nous avons vérifié que HCl, HMPT est sans action, tant sur $(BuO)_2SO$ que sur BuOSOCl préparés indépendamment selon ([5]), en sorte que la réaction SN 2 :



$$Cl^-(H^+) + ROSOCl \rightarrow RCl + SO_2 + Cl^-(H^+)$$

ne peut être retenue pour le schéma IV. Par contre, le chlorosulfite est ionisé dans le milieu, et nous proposons la transformation issue d'une paire d'ions

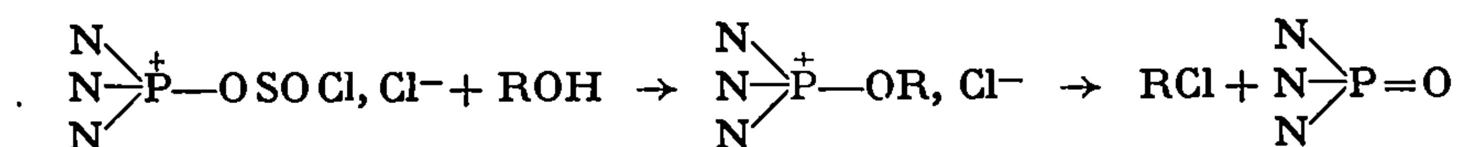


$$ROSOCl \xrightarrow{HMPT} ROSO^+, Cl^- \rightarrow RCl + SO_2.$$

Les alcools secondaires donnent de bons rendements en chlorures, il est préférable d'opérer entre 0 et + 10°.

Pour le cyclohexanol, la décomposition du chlorosulfite nécessite une température assez élevée, et le cyclohexène prédomine alors. Les alcools tertiaires donnent un taux de transformation moyen. En série allylique, le butène-3 ol-1 engendre le chlorure primaire et le secondaire dans le rapport 98/2, le butène-1 ol-3 les donne dans la proportion 33/67. La conservation de structure est presque quantitative avec l'alcool primaire.

Ces résultats militent contre la formation transitoire de chlorures d'alcoxyphosphonium (A) :



$$(N)_3\overset{+}{P}—OSOCl, Cl^- + ROH \rightarrow (N)_3\overset{+}{P}—OR, Cl^- \rightarrow RCl + (N)_3P{=}O$$

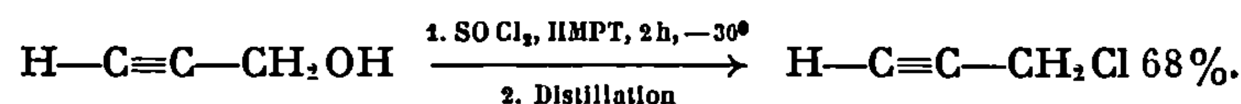
pour lesquels il a été montré ([6]) que seul un groupe R primaire permettait la synthèse de RCl.

Au cours de la réaction, on observe la formation d'un précipité blanc identifié au complexe HCl, HMPT, F 83° ([4]). L'utilisation d'un défaut d'amide (50 %) ne modifie pas le rendement; cependant, une quantité catalytique (10 %) l'abaisse très sensiblement. Le HMPT doit solvater l'atome de soufre de $SOCl_2$ sans entraîner pour autant la formation d'espèces décrites dans la réaction (I). Le spectre infrarouge de $SOCl_2$ pur et du HMPT pur, présentent respectivement une forte absorption ν_{SO} à 1210 cm^{-1} et ν_{PO} à 1206 cm^{-1}; la solution des deux réactifs présente deux absorptions à 1230 et 1185 cm^{-1}, qui pourraient correspondre à un abaissement de ν_{PO} et un relèvement de ν_{SO}, conforme à une solvatation P=O...SCl_2. L'élévation des vibrations ν_{P-N} par rapport



au HMPT pur, confirme cette hypothèse. Les spectres des mélanges $C_6H_5SO_2Cl$, HMPT et RCOCl, HMPT ne montrent que de faibles variations de fréquence ν_{PO} ou ν_{PN}, et il semble peu probable que ces mélanges contiennent des chlorures de phosphonium à température ambiante.

Si la réaction est effectuée sans éther, on peut isoler les chlorures légers directement par distillation sous vide, ainsi :



$$H{-}C{\equiv}C{-}CH_2OH \xrightarrow[\text{2. Distillation}]{\text{1. SOCl}_2\text{, HMPT, 2 h, }-30°} H{-}C{\equiv}C{-}CH_2Cl\ 68\,\%.$$

Acides carboxyliques. — Les chlorures d'acides sont préparés à basse température dans le HMPT.

TABLEAU II.



$$RCOOH + SOCl_2 \xrightarrow{\text{HMPT}} RCOCl + SO_2 + HCl, HMPT.$$

Acide.	Réactif.		t (°C).	Temps (h).	RCOX (%).	
CH_3COOH	1	$SOBr_2$	—50	2	CH_3COBr	70
CH_3COOH	1	$SOCl_2$	—15	0,5	CH_3COCl	90
CH_3COOH	1/2	$SOCl_2$	—15	0,5	CH_3COCl	45
CCl_3COOH	1	$SOCl_2$	—15	2	CCl_3COCl	85
n-C_3H_7COOH		»	—10	1,5	n-C_3H_7COCl	60
$CH_2=CH—COOH$		»	—20	2	$CH_2=CH—COCl$	80
$CH_3—CH=CH—COOH$		»	—20	1,5	$CH_3—CH=CH—COCl$	80
$CH_3—CH=CH—COOH$	2	$SOCl_2$	—20	3	$CH_3—CH=CH—COCl$	75

Les halogénures sont distillés sous bon vide, après le temps indiqué. Cette méthode est avantageuse, en particulier pour les acides α-éthyléniques. Le HMPT peut être pris en défaut, on opère alors en présence d'éther. $SOCl_2$ ne s'additionne pas sur la liaison C=C d'un chlorure d'acide α-éthylénique, comme on l'observe dans la pyridine ([7]).

Nous avons réalisé des estérifications à partir des chlorures d'acides formés *in situ* en ajoutant un alcool et un équivalent de HMPT au mélange.

TABLEAU III.



Acide.	Alcool.	t (°C).	Ester, Rdt % ([b]).	
HCOOH ([a])	n-C_4H_9OH	—60	$HCOOC_4H_9$	50
CH_3COOH	$(CH_3)_3COH$	—30	$CH_3COOC(CH_3)_3$	70
CH_3COOH	$(C_2H_5)(CH_3)_2COH$	—25	$CH_3COOC(CH_3)_2(C_2H_5)$	70,5
CH_3COOH	$C_6H_5CH_2OH$	+10	$CH_3COOCH_2C_6H_5$	80
CCl_3COOH	C_2H_5OH	+25	$CCl_3COOC_2H_5$	62
CCl_3COOH	$(CH_3)_3COH$	—40	$CCl_3COOC(CH_3)_3$	80
C_4H_9COOH	CH_3OH	+25	$C_4H_9COOCH_3$	88
p-$NO_2C_6H_4COOH$	CH_3OH	+25	p-$NO_2C_6H_4COOCH_3$	80

([a]) « HCOCl » se décompose dès — 90° dans le HMPT. Ici, $SOCl_2$ est ajouté au mélange acide + alcool dans le HMPT.

([b]) Après addition à la température indiquée, on laisse revenir à 25°.

Le HMPT favorise la formation d'esters d'alcools tertiaires, nettement plus que la pyridine ([8]) ou la diméthylaniline ([9]). Les groupes protecteurs terbutyle et benzyle sont introduits à basse température.

La réactivité comparée des acides et alcools à l'égard de $SOCl_2$ dans le HMPT à —15° montre que les vitesses vont en ordre décroissant selon : estérification > formation de chlorure d'acyle > formation de chlorure d'alcoyle.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) H. M. BOSSHARD, R. MORY, M. SCHMID et H. ZOLLINGER, *Helv. Chim. Acta*, 62, 1959, p. 1653.

(2) D. M. SCOTT et H. SPEDDING, *J. Chem. Soc.*, C, 1968, p. 1603.

(3) R. H. DEWOLFE et W. G. YOUNG, *Chem. Rev.*, 56, 1956, p. 813.

(4) J. F. NORMANT et H. DESHAYES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1001.

(5) E. S. LEWIS et C. E. BOOZER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 308.

(6) B. CASTRO, J. VILLIERAS, R. BURGADA et G. LAVIELLE, *Colloque international du Phosphore*, C. N. R. S., mai 1969, Paris (sous presse).

(7) A. J. KRUBSACK et T. HIGA, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 5150.

(8) W. M. D. BRYANT et D. M. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.*, 58, 1936, p. 1016.

(9) B. ABRAMOVITCH, J. C. SHIVERS, B. E. HUDSON et C. R. HAUSER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 65, 1943, p. 986.

(*Laboratoire de Chimie des Organoéléments,*
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e.)

NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude microgravimétrique de la nucléation et de la croissance des germes d'oxyde de cuivre I sur le cuivre monocristallin.*

Note (*) de Mme **Marcelle Jardinier-Offergeld** et M. **Florent Bouillon**, présentée par M. Georges Chaudron.

Cette étude quantitative a été effectuée à l'aide d'une microbalance de Cahn placée dans une enceinte à ultra-vide en acier inoxydable.

La présence de la balance réduit les possibilités d'étuvage et fixe la pression résiduelle à 10^{-7} Torr lorsque l'échantillon se trouve à la température de l'expérience.

Les échantillons utilisés sont taillés chimiquement ou par électroérosion dans des cristaux de cuivre (Asarco 99,999 %) obtenus par la méthode de Bridgman et polis électrolytiquement par la méthode de Jacquet.

Les valeurs rassemblées dans le tableau I montrent l'allure générale des résultats obtenus.

Tableau I.

Durée de l'expérience (mn).	T (°C).	$p(O_2)$ (Torr).	Face cristalline.	t_i (mn).	m total(*).	k_1(**).	k_2(**).
150.......	603	$2{,}1.10^{-4}$	2° de (012)	<2	86	0,56	–
185.......	603	$1{,}7.10^{-4}$	2° de ($\bar{1}33$)	3	197	1,42	0,85

(*) 10^{-7} g.cm^{-2}; (**) 10^{-7} g.cm^{-2}.mn^{-1}.

La réaction sur la face ($\bar{1}33$) est plus rapide que sur la face (012) à la température considérée et la fin de l'expérience correspond à un stade d'oxydation plus avancé.

On peut observer différentes étapes qui semblent coïncider avec celles déjà mises en évidence par Grønlund [1] au cours d'examens microscopiques continus :

1° Une période d'induction (t_i) de durée variable, qui peut être très courte, durant laquelle il n'y a pas d'augmentation de poids mesurable ($< 10^{-7}$ g.cm^{-2});

2° Une période assez brève, qui correspond à l'apparition quasi simultanée des germes d'oxyde, comprise entre 10 et 20 mn pour la face $(\bar{1}33)$ et où

$$\frac{\Delta m}{S} = kt^{1,53},$$

où Δm, accroissement de poids; S, surface géométrique de l'échantillon; t, temps;

3° Une étape linéaire jusqu'à recouvrement partiel de la surface par les cristaux d'oxyde, où

$$\frac{\Delta m}{S} = k_1 t^{n_1},$$

où $n_1 = 1{,}00$ pour $(\bar{1}33)$ entre 20 et 90 mn et $n_1 = 0{,}94$ pour (012) entre 10 mn et la fin de l'expérience;

4° Une période où la vitesse d'oxydation continue à diminuer constamment, après jonction des cristaux d'oxyde.

La durée respective de ces différents stades et les constantes de vitesse sont fonctions de l'orientation cristalline de la surface du métal, de la pression d'oxygène, de la température; nous examinerons leur influence sur t_i, k_1 et le nombre N des cristaux d'oxyde. Nous n'étudierons donc ici que le début de la réaction.

Influence de la température. — Les résultats décrits (tableau II), ont été obtenus sur des échantillons d'orientation $(\bar{3}37)$ proche de $(\bar{1}13)$.

La morphologie des germes est compatible avec l'épitaxie déjà décrite [2] : (110) Cu_2O//Cu.

TABLEAU II.

$p(O_2)$ (Torr).	T (°C).	t_i(mn).	k_1 (10^{-7} g.cm^{-2}.mn^{-1}).	N(cm^{-2}).	r(*).
$7{,}8.10^{-5}$	559	37	0,08	$7{,}7.10^4$	$1{,}5.10^{-4}$
	603	20	0,22	4,8 »	4,2 »
	636	22	0,36	4,2 »	7,3 »
	673	7	0,99	2,3 »	$2{,}0.10^{-3}$

(*) r est la probabiité d'adhérence de l'oxygène sur le métal.

On peut en déduire les énergies d'activation de nucléation des germes d'oxyde (W_i) et leur énergie d'activation de croissance (W).

Elles sont respectivement :

$W_i = 10{,}3$ kcal/mole,
$W = 24{,}5$ kcal/mole entre 559 et 636°C

et

$W_i \sim 26$ kcal/mole en tenant compte de la valeur obtenue
$W \sim 46$ kcal/mole à 673°C.

Ces valeurs semblent donc indiquer l'existence d'un autre mécanisme de réaction à température plus élevée.

La morphologie des cristaux d'oxyde formés à 673°C est d'ailleurs différente et caractérisée par des formes dendritiques.

Influence de la structure cristalline. — La structure cristalline d'un échantillon de cuivre soumis à une oxydation ménagée agit sur la durée des différentes étapes de la réaction et sur la cinétique de leur déroulement.

A la température de 511°C et sous une pression de $2,6.10^{-4}$ Torr, nous trouvons les valeurs suivantes :

$$t_i(001) > t_i(011) > t_i(\bar{1}11),$$
$$k_1(001) < k_1(011) < k_1(\bar{1}11),$$
$$N(001) > N(011) > N(\bar{1}11).$$

Le temps d'induction de la réaction est plus court pour les faces les plus rapides, les germes y sont moins nombreux et plus développés. L'effet de l'orientation est très important, puisque le rapport des vitesses d'oxydation des différentes faces peut varier de 1 à 10. Ces résultats doivent être complétés, puisque Grønlund [1] a déjà montré que l'effet de la température sur le nombre des germes formés était différent pour les faces principales du cuivre.

Influence de la pression d'oxygène. — Les expériences ont été effectuées sur des échantillons dont l'orientation était proche de $(\bar{1}13)$.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.

TABLEAU III.

T (°C).	$p(O_2)$ (Torr).	t_i(mn).	k_1 (10^{-7} g.cm^{-2}.mn^{-1}).	r (10^{-4}).	N (10^5 cm^{-2}).	$p(O_2)\,t_i$ (Torr. mn).
511	$4,4.10^{-5}$	51	0,09	2,9	1,5	$2,2.10^{-3}$
	7,8 »	56	0,19	3,5	3,4	4,4 »
	$1,2.10^{-4}$	12	0,37	4,4	6,3	1,4 »
	2,6 »	24	0,56	2,9	15	6,2 »
	4,3 »	12	0,65	2,1	23	5,2 »
	7 »	9	1,38	2,8	36	6,3 »

On peut en déduire que :

(1) $N = k_N p(O_2)^{1,00}$ entre 10^{-4} Torr et 7.10^{-4} Torr d'oxygène
$= k'_N p(O_2)^{1,45}$ entre $4,4.10^{-5}$ Torr et 10^{-4} Torr,

c'est-à-dire qu'à partir d'une pression de l'ordre de 10^{-4} Torr d'oxygène, le nombre de germes est proportionnel à la pression du gaz;

(2) $$k_1 = k'_1 p(O_2)^{0,90},$$

la vitesse de croissance des germes d'oxyde est du premier ordre par rapport à la pression d'oxygène;

(3) $$t_i = k_i p\,(O_2)^{-1,00},$$

la durée d'induction t_i est inversement proportionnelle à la pression d'oxygène pour une température et une face données.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) F. GRØNLUND, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1957; et J. BÉNARD, F. GRØNLUND, J. OUDAR et M. DURET, *Z. Electrochem.*, 53, 1959, p. 799.

(2) K. R. LAWLESS et A. T. GWATHMEY, *Acta Met.*, 4, 1958, p. 153.

(*Université Libre de Bruxelles,*
Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie
minérale et analytique,
50, *avenue F.-D.-Roosevelt,*
Bruxelles, Belgique.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Électrophorèse d'un acide fort : Accumulation anodique.* Note (*) de MM. **Francis Lancelot** et **Jacques Gilbert**, présentée par M. Georges Champetier.

Un modèle mathématique montre que l'électrophorèse d'un acide fort dilué aboutit à la formation d'une zone d'accumulation anodique dont le profil limite est linéaire, indépendant de la nature de l'acide, et fonction de la densité de courant. Les résultats ont été vérifiés expérimentalement.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que l'électrolyse d'un monoacide fort dilué AH entraînait l'apparition, dans un tube en U d'une frontière stable, se déplaçant avec une mobilité liée à celle de l'anion et séparant la colonne acide d'une couche d'eau cathodique d'épaisseur croissante. La présente Note a pour objet d'étudier les phénomènes se produisant dans le compartiment anodique : on suppose les conditions opératoires telles que ce soit bien les ions OH^- et non les ions A^- qui se déchargent à l'anode et telles que tout l'acide reste bien en solution.

La figure 1 rassemble des courbes théoriques représentant la concentration C_A de l'anion A^- en fonction de l'abscisse s à un instant t donné dans la zone anodique. Elles ont été calculées numériquement sur ordinateur suivant la méthode que nous avons précédemment exposée [1]; le calcul portait sur un monoacide fort à la concentration initiale 10^{-3} M, placé dans un tube à section constante de 10 cm de longueur et soumis à une densité de courant $\delta = 3{,}16\ \text{mA/cm}^2$. Cette étude nous montre qu'il se produit une accumulation anodique, qu'au bout d'un temps suffisamment long les courbes isochrones $C_A(s)$ atteignent un profil limite, et enfin que ce profil est linéaire en fonction de l'abscisse.

Nous pouvons retrouver ce dernier résultat par un raisonnement plus direct, en écrivant que le flux total $\vec{J}_A$ de l'ion A^- est nul, le flux dû à la diffusion étant compensé par le flux dû au champ électrique $\vec{E}$. Nous partons des relations suivantes [1], où C_i, u_i et D_i représentent respectivement la concentration, la mobilité et le coefficient de diffusion de l'ion (i) :

$$\text{(I)} \qquad J_A = u_A C_A E - D_A \frac{\partial C_A}{\partial s}$$

$$\text{(II)} \qquad E = \frac{\dfrac{\delta}{F} + \left(D_H \dfrac{\partial C_H}{\partial s} - D_A \dfrac{\partial C_A}{\partial s} - D_{OH} \dfrac{\partial C_{OH}}{\partial s}\right)}{u_H C_H - u_A C_A - u_{OH} C_{OH}}.$$

Mais dans la zone d'accumulation acide, nous pouvons négliger la concentration des ions OH^- et écrire $C_A = C_H$, d'où

$$E = \frac{\dfrac{\delta}{F} + (D_H - D_A) \dfrac{\partial C_A}{\partial s}}{(u_H - u_A)\, C_A}.$$

Enfin en reportant cette expression de E dans l'équation (I), en notant que $J_A = 0$ et que C_A ne dépend plus alors que de s, il vient

$$\frac{dC_A}{ds} = \frac{-u_A}{u_A D_H - D_A u_H} \frac{\delta}{F}.$$

Dans la mesure où la relation d'Einstein est vérifiée, les coefficients de diffusion sont proportionnels aux mobilités. Compte tenu de nos conventions de signes habituelles ([1]), il vient

$$\frac{dC_A}{ds} = -\frac{1}{2 D_H} \frac{\delta}{F}$$

soit

$$\boxed{C_A = -\frac{1}{2 D_H} \frac{\delta}{F} (s - s_0).}$$

La longueur de la zone d'accumulation s_0 se calcule aisément en écrivant que la quantité d'acide Q contenue dans le tube se conserve, soit

$$\boxed{s_0 = 2 \sqrt{D_H F} \sqrt{\frac{Q}{\delta}}.}$$

Dans le cadre de nos hypothèses, nous pouvons donc énoncer les résultats suivants : *Lors de l'électrophorèse d'un monoacide fort dilué, il se forme une zone d'accumulation anodique dont le profil limite est indépendant de la nature de l'acide; la concentration limite varie linéairement avec l'abscisse, la pente étant proportionnelle à la densité de courant.*

Sans renoncer à mesurer directement par une méthode physique d'analyse la concentration limite en chaque point, nous avons dès maintenant procédé à une vérification expérimentale indirecte. Elle consiste à mesurer la longueur de la zone d'accumulation pour un acide coloré soumis à l'électrophorèse dans un tube spécialement adapté. En effet, tous les résultats précédents supposent qu'il n'y a aucun phénomène de convection et notamment que les bulles gazeuses dégagées par l'électrolyse ne viennent pas brasser le liquide anodique : ainsi se justifie le montage schématisé par la figure 2 : le tube extérieur contenant l'acide est un tube d'eudiomètre gradué; le tube central entourant l'anode est rempli d'un liquide électriquement isolant et non miscible à l'eau, ce qui permet le passage des gaz d'électrolyse tout en réduisant l'espace mort au voisinage de

TABLEAU.

δ (mA/cm²).	Concentrations 10^{-3} N		2.10^{-3} N	
	expérimentale.	calculée.	expérimentale.	calculée.
0,555	2,2	2,1	Cristallisation	–
0,148	4,1	4,1	5,7	5,8
0,0745	5,5	5,8	7,6	8,2

l'électrode. Le tableau ci-contre donne les longueurs limites de la zone d'accumulation exprimées en centimètres, à différentes concentrations et densités de courant, lors de l'électrophorèse de 80 cm³ d'acide picrique à température ambiante (20°C).

L'expérience vérifie convenablement notre théorie. De plus, nous pouvons maintenant affirmer que la présence de cette zone d'accumulation à l'élec-

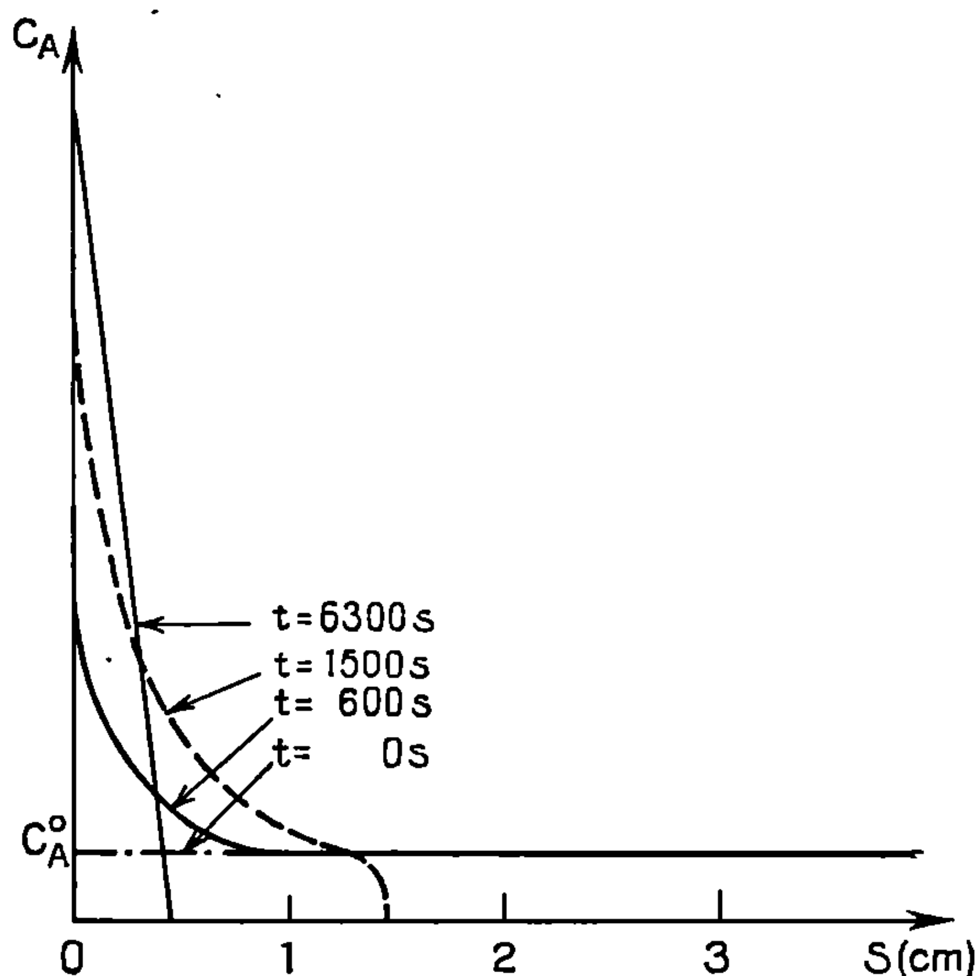


Fig. 1.

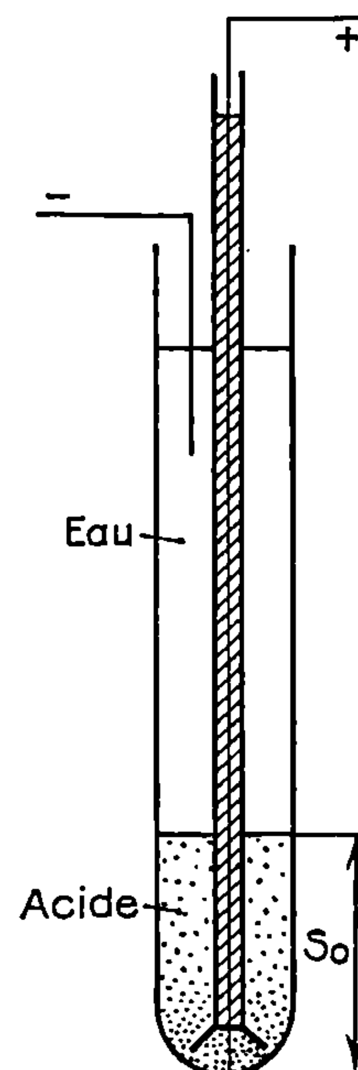


Fig. 2.

trode ne risque pas de perturber le déplacement de la frontière, lors de la mesure des mobilités électrophorétiques par la méthode des sondes ([1]), car le calcul nous montre que cette zone est toujours petite devant la longueur du tube d'expérience. D'autre part, nous voyons aussi qu'un appareillage plus élaboré nous permettrait d'évaluer le coefficient de diffusion D_{II} dans les milieux acides dilués. Les résultats ci-dessus s'étendent immédiatement au cas des monobases fortes. Actuellement, nous développons nos techniques pour les appliquer plus généralement à tout corps ionisable tant en solution aqueuse que dans tout autre solvant polaire.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

([1]) F. Lancelot et J. Gilbert, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 306.

(*Département de Chimie,*
École Nationale supérieure des Mines,
42-Saint-Étienne,
Loire.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tension de vapeur de l'hydroxyde de potassium fondu à haute température.* Note (*) de MM. **Jacques Dubois** et **Jacques Millet**, présentée par M. Georges Champetier.

Les résultats expérimentaux concernant la mesure de la tension de vapeur de l'hydroxyde de potassium fondu entre 600 et 1050°C par la méthode du transport gazeux, sont reportés ainsi que les données thermodynamiques que l'on peut en déduire.

Une étude bibliographique des propriétés physicochimiques des sels alcalins fondus a montré que les données concernant la tension de vapeur de l'hydroxyde de potassium n'avaient été déterminées que dans un intervalle restreint de température [1]. En outre, les valeurs admises entre 673 et 1527°K ne pouvaient qu'être déduites d'une équation théorique établie par Kelley [2] à partir de données thermodynamiques. Nous avons mesuré la tension de vapeur de la potasse et la variation de celle-ci dans l'intervalle de température 600-1050°C.

1. Conditions expérimentales. — La potasse utilisée, de provenance « Merck » disponible sous forme de pastilles contenant entre 13 et 25 % d'eau, a été soumise à un traitement de déshydratation particulier.

Une masse de 15 à 25 g de produit est placée dans un creuset en alliage or-palladium (à 10 % de palladium) disposé dans un réacteur en verre « pyrex », plongé dans un four électrique régulé. Une circulation d'azote U à un débit de 0,2 $l.mn^{-1}$ entraîne l'eau dans des absorbeurs contenant du desséchant.

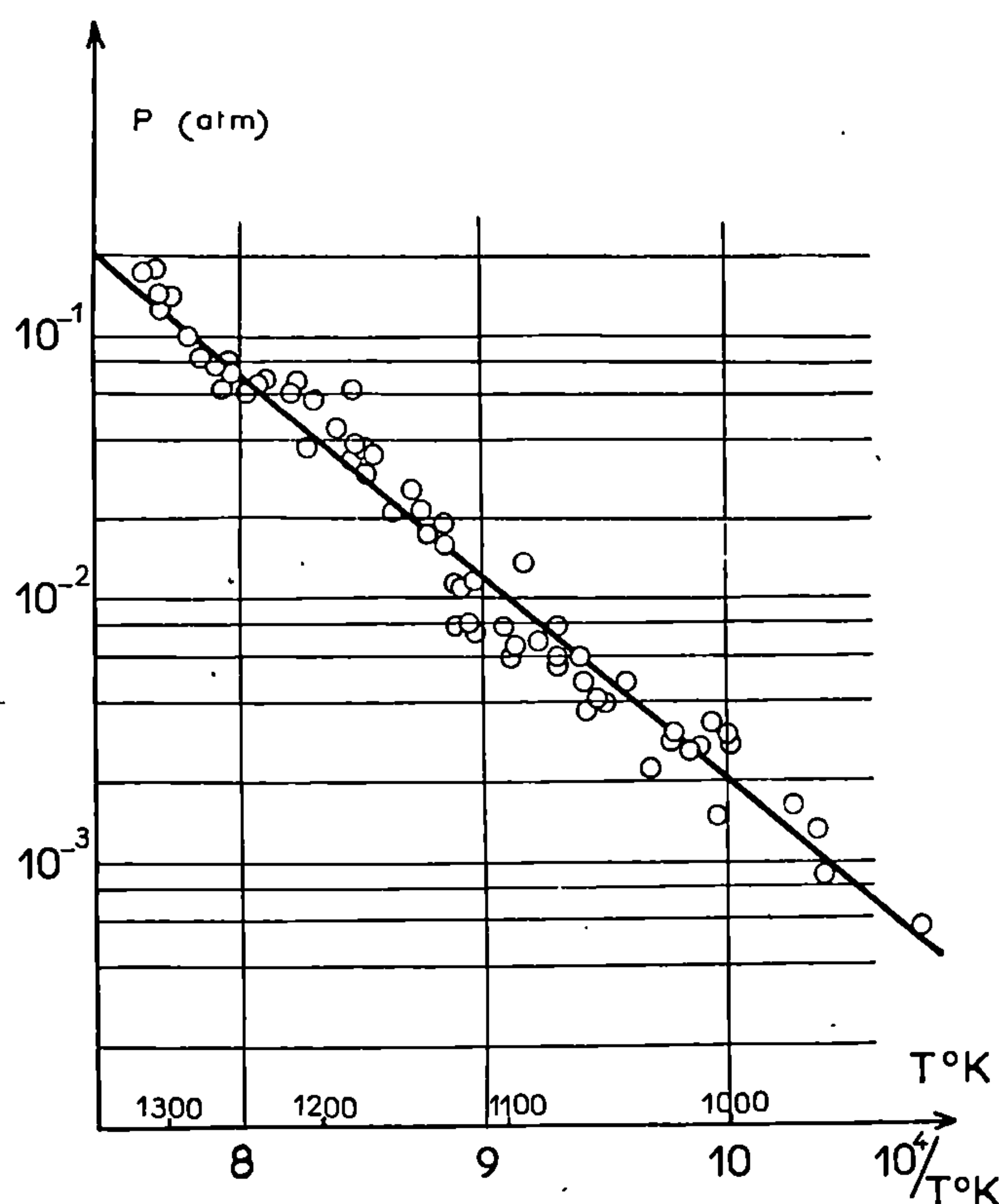
Le programme thermique optimal après divers essais comprend les quatre paliers suivants :

1° palier de 3 h à 80°C;
2° palier de 4 h à 150°C;
3° palier de 16 h à 330°C;
4° palier de 1 h à 500°C.

Après le dernier palier, la potasse à l'état fondu est coulée sur une plaque à godets de porcelaine préchauffée, dans un dessiccateur maintenu sous courant d'azote.

Ce traitement conduit à l'obtention de pastilles de 2 à 3 g dont la teneur en eau est voisine de 0,3-0,4 %. Cette limite minimale d'hydratation permet de négliger l'influence de l'eau après chaque expérience de détermination de tension de vapeur où la réhydratation survenant lors des pesées se fait dans les mêmes conditions qu'après le traitement déshydratant et conduit à la même teneur.

Les conditions expérimentales de mesures des tensions de vapeur ont été décrites précédemment [3]. La méthode utilisée est celle du transport gazeux qui consiste à saturer un gaz inerte (argon) circulant à débit donné



Tension de vapeur de l'hydroxyde de potassium fondu.

par la vapeur du composé étudié. La tension de vapeur est déduite de la perte de masse du composé selon la formule suivante qui tient compte des unités, de la pression atmosphérique normale et de la masse moléculaire de l'hydroxyde :

$$P_{atm} = 0,39.10^{-6} \frac{\Delta m\, V_{T_A} P_A}{d_G t},$$

avec :

Δm, perte de masse du produit (en milligrammes);

V_{T_A}, volume molaire (en litres) à température et pression atmosphérique ambiantes;

P_A, pression atmosphérique (millimètres de mercure);

d_G, débit d'argon ($cm^3.mn^{-1}$);

t, durée de l'expérience (en heures).

Les débits d'argon choisis ont varié entre 12 et 35 $cm^3.mn^{-1}$ et les durées d'expérience, d'autant plus longues que la température est basse, de 5 à 40 h. Dans ces conditions les pertes de masse mesurées varient entre plusieurs dizaines de milligrammes et 2 g.

Le matériau constituant le creuset contenant le sel fondu est l'or dont l'attaque par l'hydroxyde est moins accentuée que celle du platine. La

corrosion notable vers 800°C, devient importante à 1000°C (de l'ordre de 2 mg.cm^{-2}.h^{-1}). Il est néanmoins bon de remarquer qu'elle n'intervient pas dans l'évaluation de la perte de masse puisque celle-ci est déterminée par double pesée.

2. Résultats. — Les résultats concernant plus de soixante essais ont été reportés sur la figure dans un diagramme donnant le logarithme de la tension de vapeur en fonction de l'inverse de la température absolue.

La loi sensiblement linéaire de variation de la tension de vapeur correspond à la formule valable entre 850 et 1350°K :

$$\log_{10} P_{atm} = 4,993 - \frac{0,7692.10^4}{T_{°K}}.$$

On en déduit l'enthalpie de vaporisation qui est égale à 35,1 kcal.mole^{-1} et l'extrapolation à une tension de vapeur de 1 atm donne une température d'ébullition de 1540°K.

Les valeurs expérimentales de tension de vapeur trouvées sont légèrement supérieures à celles prévues par Kelley (2), les pentes des variations avec la température traduisant l'enthalpie de vaporisation restant très voisines dans les deux cas.

Comparé au carbonate de potassium (3), l'hydroxyde a une tension de vapeur nettement plus élevée : 2.10^{-4} atm pour le carbonate et 7.10^{-2} atm pour l'hydroxyde à 1250°K.

L'écart est encore plus accentué par rapport au sulfate de potassium fondu dont la tension de vapeur est de l'ordre de 10^{3} fois plus faible que celle de l'hydroxyde au-delà de 1350°K.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) H. von Wartenberg et P. Albrecht, *Z. Elecktrochem.*, 27, 1921, p. 163.
(2) K. K. Kelley, *Bull. U. S. Bureau of Mines*, 1935, n° 383.
(3) J. Dubois et J. Millet, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 852.

(*Électricité de France,*
Direction des Études et Recherches,
17, avenue de la Libération,
92-Clamart, Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Diffusion de l'hydrogène activé dans un réacteur cylindrique fermé.* Note (*) de MM. **Jean-Léon Houzelot, Daniel Chéry** et **Jacques Villermaux**, présentée par M. Maurice Letort.

La désactivation de l'hydrogène, produit par photosensibilisation au mercure, est étudiée dans un réacteur cylindrique fermé où les particules actives peuvent diffuser et se désactiver à la paroi. La détection repose sur la mesure de l'intensité de bleuissement du trioxyde de molybdène, relevée par photographie et analysée au densitomètre.

Le dispositif expérimental permet de déterminer le rapport $\gamma\bar{c}/D$ où γ, $\bar{c}$ et D représentent respectivement le rendement de choc à la paroi, la vitesse moyenne d'agitation thermique et la diffusivité des particules.

Accessoirement, la loi de réciprocité du bleuissement du trioxyde de molybdène est confirmée.

La grande majorité des études effectuées sur l'hydrogène activé font appel à des techniques physiques de détection (calorimétrie, spectroscopie, R.P.E., etc.) nécessitant des concentrations élevées (activations par décharges électriques). Il est possible d'opérer sous pression plus élevée (de quelques torrs à l'atmosphère) en utilisant des méthodes de détection plus sensibles, telles que : la variation de conductivité d'un semi-conducteur [(1), (2)], la réduction de l'oxyde de mercure qui libère du mercure dosé par spectrométrie d'absorption (2), la photocolorimétrie du bleuissement du trioxyde de molybdène [(2), (3)]. Cette dernière méthode, particulièrement facile à mettre en œuvre, a été utilisée dans les conditions suivantes : un réacteur cylindrique fermé en quartz, contenant un mélange hydrogène-vapeur de mercure à température ambiante, est soumis en partie au rayonnement 2 537 Å; une tige de verre recouverte d'une couche régulière de trioxyde est disposée suivant l'axe (*fig.* 1).

Le mercure, excité par l'irradiation, donne naissance à des particules actives par collisions avec les molécules d'hydrogène (phénomène de photosensibilisation). Sous l'action de ces particules, le trioxyde de molybdène bleuit. L'un d'entre nous (3) a postulé et vérifié que l'intensité I_B du bleuissement est une fonction univoque du produit Ct, C étant la concentration en hydrogène activé et t, la durée d'exposition. Ceci a été également vérifié par J. Lédé (4), et dans la présente étude.

A intervalles de temps réguliers, la cible est photographiée dans des conditions telles que l'intensité du noir I_N obtenue sur le négatif soit une fonction univoque de l'intensité I_B. Après analyse du négatif au densitomètre — l'intensité transmise est ainsi proportionnelle à I_N — on obtient un réseau de courbes $I_N(z)$ à temps d'exposition t_i croissants, z étant l'abscisse axiale (*fig.* 2).

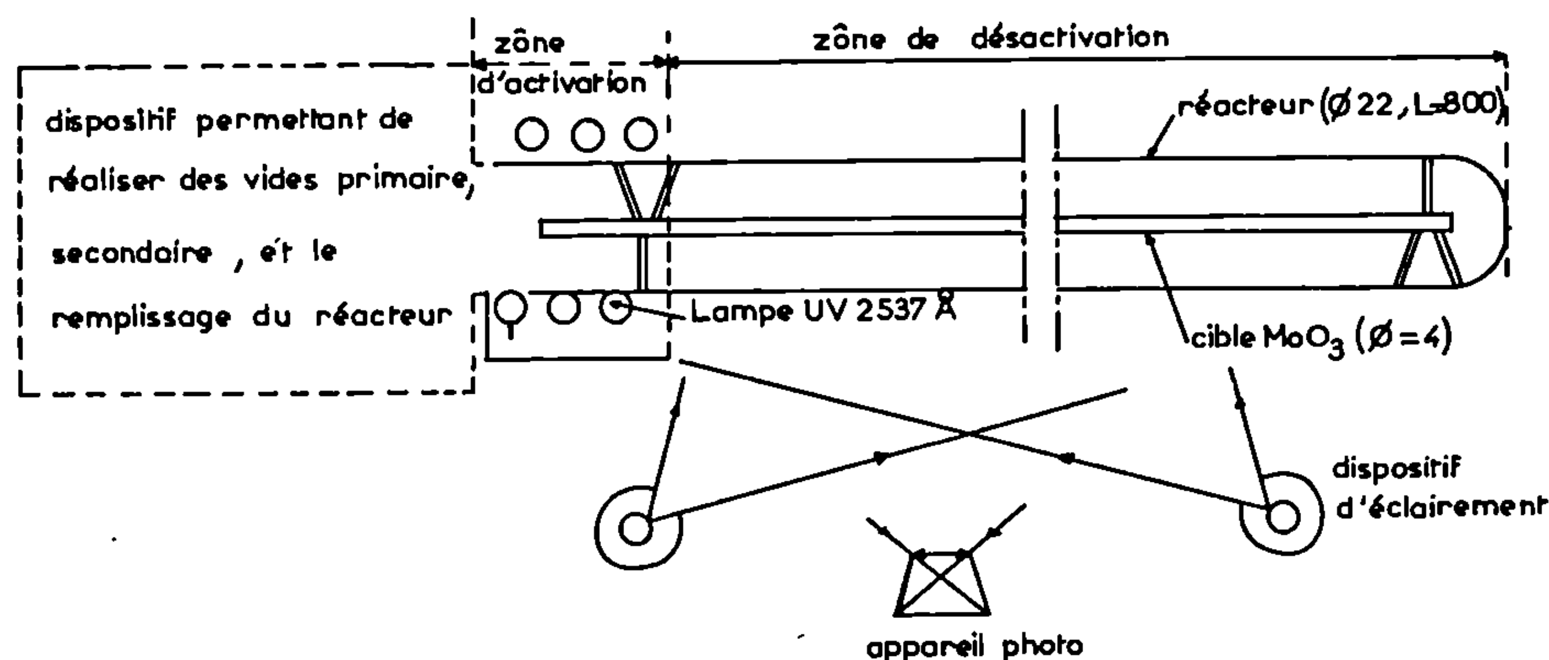


Fig. 1.

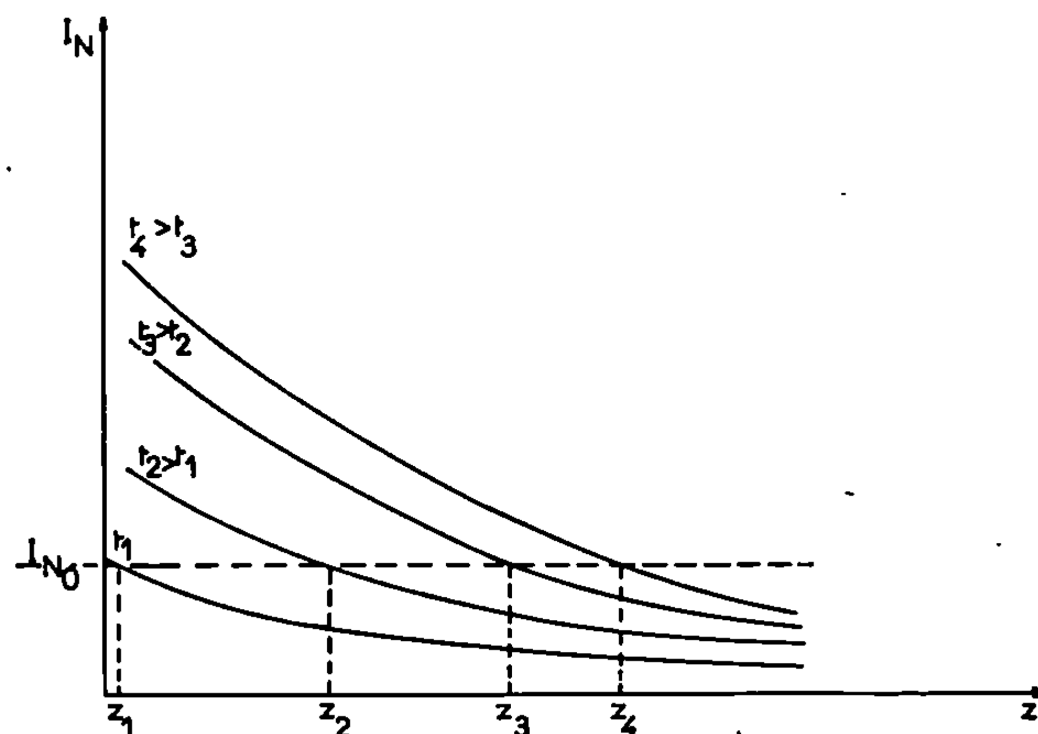


Fig. 2.

Si on coupe ce réseau par une droite $I_N = \varphi(Ct) = \text{Cte}$, on réalise aux points d'intersection, les égalités suivantes :

$$C_1 t_1 = C_2 t_2 = \ldots = C_i t_i = \ldots = C_n t_n = K,$$

$$\frac{C_i}{K} = \frac{1}{t_i}.$$

En relevant ainsi des concentrations relatives en fonction de z, on peut tracer le profil de concentration $C(z)$ dans le réacteur.

Désignons par R le rayon du réacteur, C_M la concentration moyenne dans une section droite, $\bar{c}$ la vitesse moyenne d'agitation thermique, D le coefficient de diffusion moléculaire des particules. Nous ne nous intéresserons ici qu'au profil de concentration dans la zone de désactivation, en réduisant le problème à la seule dimension axiale, en supposant la recombinaison homogène négligeable et le réacteur infiniment long. Les seuls processus mis en jeu sont les diffusions radiale, axiale et la recombinaison à la paroi.

L'intégration de l'équation de la diffusion conduit à la solution

$$C_M = A \exp\left[-\left(\frac{\gamma\bar{c}}{2\,RD}\right)^{\frac{1}{2}} z\right].$$

Les courbes Log $C_M(z)$ doivent donc être des droites de pente —$(\gamma c/2\,RD)^{1/2}$.

A partir des courbes $I_N(z)$ et Log $C_M(z)$ dont nous présentons un exemple ci-dessous (*fig.* 3), il est possible de déterminer le rapport $\gamma\bar{c}/D_0$, D_0 étant

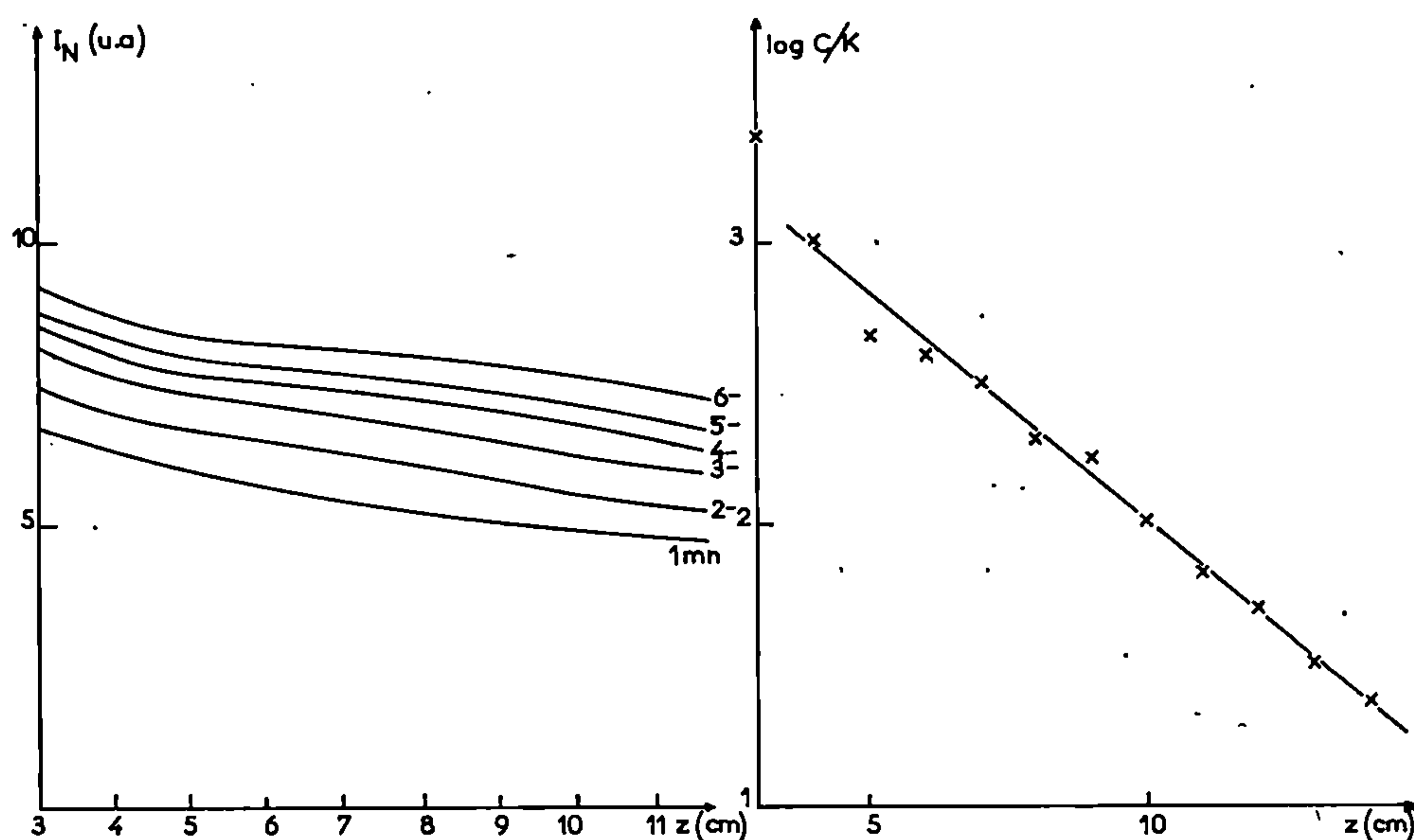


Fig. 3. — Verre de silice non traité, $p \neq 0{,}9$ Torr.

la diffusivité à la pression atmosphérique. Ceci suppose qu'on peut assimiler la concentration moyenne à la concentration mesurée par la sonde; ce qui est justifié dans nos conditions expérimentales.

	Verre de silice non traité.		Verre de silice traité au « dryfilm ».
Pression (Torr).............	0,9	1,8	3
$\frac{\gamma\bar{c}}{D_0}$ (cm^{-1})..................	45	23	30

Si la forme active de l'hydrogène est constituée d'atomes seuls, D_0 de H dans H_2 peut être pris égal à $2\ cm^2/s$ environ [(5), (6)]. Le calcul donne alors un rendement de recombinaison des atomes sur la surface de silice, traitée ou non, compris entre 2.10^{-4} et 4.10^{-4}.

Ces résultats sont en accord avec de nombreux auteurs pour la silice non traitée. En ce qui concerne la silice traitée au dryfilm, les résultats sont contradictoires [(7), (8)].

Notre traitement du problème fait appel à un certain nombre d'hypothèses simplificatrices que l'on peut justifier. D'une part, le rapport longueur/rayon étant voisin de 80, on peut considérer le réacteur comme infini; d'autre part, nous avons négligé :

— la recombinaison homogène des particules, étant données la faiblesse du taux de dissociation produit par la méthode et la pression de travail;

— la disparition de l'espèce active sur la cible de trioxyde de molybdène, car le rendement global (recombinaison plus fixation) ne dépasse pas celui de cette même espèce sur la silice ([9]).

Enfin, le cumul des incertitudes de mesures (éclairement de la cible, bruit de fond de lecture au densitomètre, erreurs graphiques) ne nous permet pas de donner les résultats ci-dessus à mieux de 10 % près.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) I. A. Myasnikov, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 120, 1958, p. 1298.

(2) J. Villermaux, J. Lede et D. Chery, *J. Chim. Phys.*, 65, n° 9, 1968, p. 1673.

(3) J. Villermaux, *Comptes rendus*, 260, 1965, p. 4725.

(4) J. Lede, *Thèse de Doctorat de Spécialité*, Nancy, 1968.

(5) S. Weissmann et E. A. Mason, *J. Chem. Phys.*, 36, 1961, p. 794.

(6) B. Khouw, J. E. Morgan et H. I. Schiff, *J. Chem. Phys.*, 50, n° 1, 1969, p. 66.

(7) A. A. Bergh, *Bell Syst. Tech. J.*, 44, n° 2, 1965, p. 261.

(8) F. S. Larkin et B. A. Thrush, *Disc. Faraday Soc.*, 37, 1964, p. 112.

(9) D. Chery et J. Villermaux, *J. Chim. Phys.*, 65, n°s 7-8, 1968, p. 1273.

(*Département de Génie chimique,*
École Nationale Supérieure
des Industries chimiques,
1, *rue Grandville*, 54-*Nancy*,
Meurthe-et-Moselle.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude en spectrographie ultraviolette de dérivés nitrés du thiazole diversement substitués.* Note (*) de M[lle] **Danielle Bouin** et M. **Alain Friedmann**, transmise par M. Max-Jean Mousseron.

Nous décrivons les spectres ultraviolets de quelques dérivés mono-di et tri-substitués du thiazole en solution dans l'éthanol.

1. Introduction. — Les dérivés du thiazole étudiés sont des dérivés nitrés en position 2, 4 ou 5 ([1]).

Les groupements nitro ont un effet batochrome important sur la première transition $\pi \rightarrow \pi^*$ du thiazole, située dans l'éthanol à 233,5 nm ([2]). Cet effet batochrome croît dans l'ordre $2 > 5 > 4$, ce qui est en accord avec le taux de conjugaison observé dans d'autres séries ([3]).

Dans le domaine des effets stériques, relatifs aux nitro-4 thiazoles, on remarque que l'alcoylation en 5 par un groupement de plus en plus encombrant n'entraîne ni effet hypsochrome ni effet hypochrome. Cela peut laisser penser soit, que le groupement nitro reste dans le plan de la molécule, soit que son taux de conjugaison est si faible que la variation entraînée par torsion du groupement ne se manifeste pas.

D'autre part, pour les nitro-5 thiazoles, on n'observe aucun effet électronique sur les transitions observées, en modifiant la nature du groupement alcoyle en position 2.

Une étude ultérieure faite dans d'autres solvants nous permettra de mettre en évidence la variation de conjugaison du groupement nitro en fonction de la polarité du solvant.

Tableau

Thiazoles.	λ (nm).	λ (nm).	λ (nm).
Nitro-2	308 ε = 4 800	235 ε = 4 100	202,5 ε = 3 900
Nitro-5	298,5 ε = 4 800	240	222 ε = 3 700
Me-4 nitro-5	296 ε = 7 300	–	216,5 ε = 3 600
di-Me-2.4 nitro-5	304 ε = 8 700	252,5 ε = 3 100	220 ε = 4 200
Me-4 Et-2 nitro-5	305 ε = 3 500	250 ε = 3 200	221 ε = 4 500
Me-4 *i*-Pr-2 nitro-5	300 ε = 2 300	260	220 ε = 1 500
Me-4 *t*-Bu-2 nitro-5	305,5 ε = 9 000	250 ε = 3 000	226,5 ε = 4 200
Et-2 *t*-Bu-4 nitro-5	314 ε = 6 600	250 ε = 3 300	220 ε = 4 800
di-*t*-Bu-2.4 nitro-5	314 ε = 6 700	245	220 ε = 4 500

Thiazoles.	λ (nm).	λ (nm).	λ (nm).
Me-5 nitro-4	281	235	215,5
	ε = 5 000	ε = 4 000	ε = 10 000
Et-5 nitro-4	281,5	235	216,5
	ε = 5 100		ε = 11 000
i-Pr-5 nitro-4	281,5	–	217,5
	ε = 4 800		ε = 10 700
di-Me-2.5 nitro-4	290	–	219
	ε = 4 900		ε = 11 700
Me-2 Et-5 nitro-4	291	–	220
	ε = 3 800		ε = 9 500
i-Pr-2 Et-5 nitro-4	291,5	240	220
	ε = 3 600		ε = 10 000
t-Bu-2 Me-5 nitro-4	291	240	220
	ε = 4 900		ε = 13 000
di-Et-2.5 nitro-4	291,5	240	220
	ε = 3 600		ε = 12 500
Me-5 Et-2 nitro-4	290,5	240	219,5
	ε = 4 900		ε = 12 700

Le calcul théorique de la distribution électronique des molécules de nitro-2, 4 et 5 thiazole par la méthode Pariser et Parr nous a permis de vérifier que les trois transitions observées, en solution éthanolique, sont du type $\pi \rightarrow \pi^*$ (4).

2. Appareillage. — Cette étude spectrographique a été réalisée sur un appareil du type « Cary 14 ». Les mesures ont été faites avec des cellules de 1 cm à la température ambiante.

3. Résultats expérimentaux. — Les résultats sont consignés dans le tableau.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) A. Friedmann, Travaux en cours.

(2) Bryan Ellis et P. J. F. Griffiths, *Spectrochimica Acta*, 21, 1965, p. 1881.

(3) J. P. Aune, *Thèse Sciences*, Marseille, 1969.

(4) L. Bouscasse, Travaux à paraître.

*(Laboratoire de Structure et Réactivité
en série hétérocyclique
associé au C. N. R. S.,
Département de Chimie organique A,
Faculté des Sciences,
traverse de la Barasse, 13-Marseille, 13e,
Bouches-du-Rhône.)*

CATALYSE. — *Modification de l'acidité de zéolithes* Y *par extraction d'aluminium.* Note (*) de Mlle **Denise Barthomeuf** et Mme **Réjane Beaumont**, transmise par M. Marcel Prettre.

L'extraction ménagée de l'alumine d'une zéolithe Y conduit à des solides de structure cristalline inchangée et dont l'acidité est caractérisée par une très grande proportion de sites acides très forts. Les sites aluminiques éliminés sont ceux qui donnaient à la zéolithe initiale son acidité faible et moyenne.

L'excès de charges négatives créé dans les zéolithes par la présence d'ions aluminium est exactement compensé par les charges positives liées aux protons, ions de terres rares, cations alcalins ou alcalino-terreux qu'elles contiennent. Il est bien connu que les propriétés superficielles de ces solides dépendent de la nature, de la teneur et de la position des cations. Ces deux derniers paramètres sont essentiellement liés à la présence et au nombre d'atomes d'aluminium dans le réseau. La modification de ce nombre nous a permis d'étudier une relation entre l'acidité et la teneur en aluminium.

La zéolithe utilisée est le catalyseur commercial NaY produit par « Union Carbide ». Elle contient 23,5% d'alumine et 13% de Na_2O, ce qui correspond à la formule chimique (pour une maille cristalline) :



$$Na_{56}(AlO_2)_{56}(SiO_2)_{136},\ xH_2O.$$

Des solides à différentes teneurs en aluminium ont été obtenus par extraction de l'alumine en milieu organique selon un procédé décrit par ailleurs pour d'autres solides ([1]). Il a été vérifié par des études radiocristallographiques que 30% au moins des aluminium peuvent être extraits sans que la structure cristalline soit détruite. La dissolution partielle de l'alumine s'accompagne de l'élimination d'une certaine quantité d'ions sodium. L'acidité des zéolithes variant avec la teneur en ion alcalin, il est nécessaire, pour comparer les propriétés acides, de ne considérer que les séries de solides contenant les mêmes quantités d'ions sodium.

Le grand nombre de solides que nous avons préparés a donné tout un ensemble de résultats. Leur concordance nous autorise à ne développer ici qu'un seul cas, celui de zéolithes ne contenant plus que 30 ions sodium par maille au lieu de 56 dans le solide initial. Des résultats numériques similaires sont obtenus avec toute autre teneur en ion alcalin.

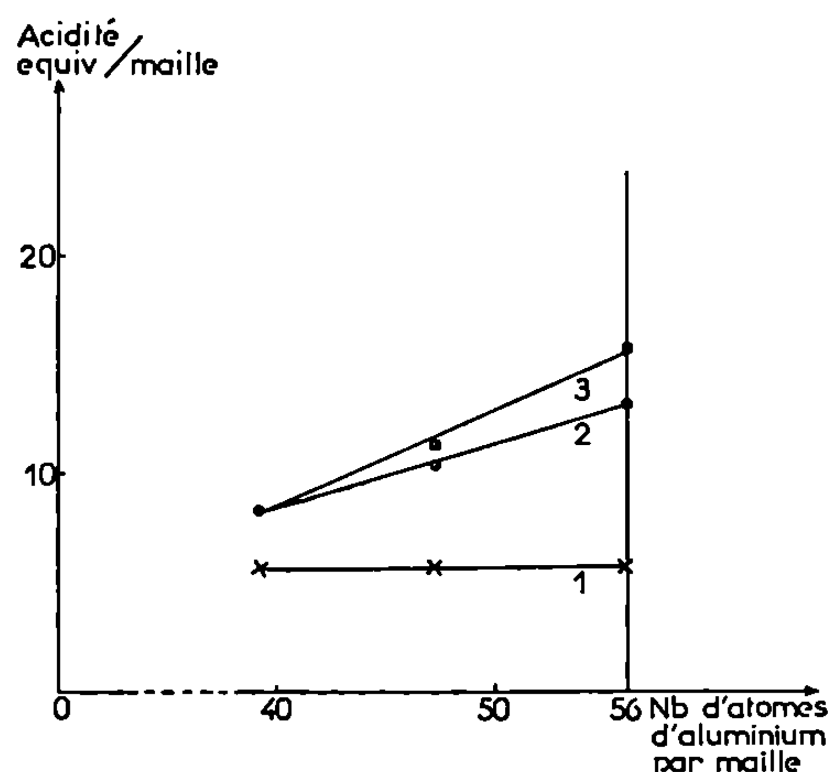
L'acidité a été mesurée par dosage avec la *n*-butylamine en présence d'indicateurs colorés choisis convenablement ([2]). Des indicateurs de Hammett et des arylméthanols ont été utilisés. Nous ne citerons ici que les résultats obtenus avec les seconds. Ils permettent de classer les sites en trois zones de forces acides croissantes exprimées en pourcentage d'acide sulfurique en solution aqueuse (50, 77 et 88%). Les résultats relatifs à

chaque indicateur expriment le nombre de sites de force égale ou supérieure à la limite donnée par le virage de l'indicateur.

Les valeurs obtenues sont reportées dans la figure. L'ordonnée indique l'acidité des solides exprimée en équivalent par maille. L'abscisse donne le nombre d'atomes d'aluminium dans une maille avant ou après l'extraction. Nous avons éliminé un maximum de 17 atomes d'aluminium par maille ce qui ramène à 39 leur nombre dans le dernier des solides.

Deux informations sont données par la figure.

La pente des courbes renseigne sur l'acidité propre des sites liés aux aluminium qui sont progressivement extraits par la solution organique. Elle permet de relier la décroissance de l'acidité au nombre d'atomes



× force acide 88 % d'H_2SO_4;
⊙ » » 77 » »
□ » » 50 » »

d'aluminium éliminés. Ainsi la pente nulle de la courbe 1, relative à la force acide la plus élevée, montre que les aluminium extraits ne sont pas ceux qui donnaient au solide son acidité la plus forte, c'est-à-dire que 30 % au moins des différentes positions que peut occuper l'aluminium dans la structure cristalline ne participent pas à l'acidité forte. Par contre, pour les forces acides plus faibles l'élimination de 17 atomes d'aluminium ne diminue l'acidité que d'environ 5 équiv pour la force acide correspondant à 77 % d'acide sulfurique (courbe 2) et d'environ 7 équiv pour l'autre acidité (50 % d'acide sulfurique) (courbe 3).

Si l'on accepte l'hypothèse généralement admise qu'à chaque aluminium est associé un centre acide, l'écart entre le nombre de sites éliminés (17) et la diminution de l'acidité (7 sites au maximum) est surprenant.

Plusieurs explications peuvent rendre compte de ces résultats. Elles reposent sur l'éventualité que les sites aluminiques peuvent ne pas tous être dosés. En effet, il est possible que pour chaque ion aluminium, et pour une teneur fixe en sodium, ne soit accessible qu'une fraction définie d'équi-

valent acide, variable avec la force de l'acidité. D'autre part, la force acide de certains sites peut être inférieure à la plus faible valeur mise en évidence. Enfin, il peut y avoir combinaison de ces deux effets.

Il est important en second lieu de considérer les propriétés acides des solides obtenus pour les abscisses extrêmes des courbes. Pour la zéolithe issue du produit commercial, sans extraction d'aluminium, la gamme des forces acides est étalée puisque l'acidité très forte ne participe que pour 42 % à l'acidité totale. Par contre, le solide ayant perdu 30 % de ses aluminium possède un nombre invariable de sites acides très forts donc un pourcentage plus élevé (79 %). L'élimination progressive de l'aluminium permet d'obtenir des catalyseurs dont la gamme des forces acides est très resserrée vers les acidités les plus fortes.

En conclusion, les zéolithes Y, qui possèdent des sites de forces acides différentes, peuvent perdre facilement par traitement chimique les atomes d'aluminium responsables de leur acidité faible et moyenne. L'extraction plus poussée des aluminium, dans une limite de 30 %, ne permet pas de modifier le nombre des sites acides les plus forts.

Les solides résultant de ce traitement possèdent alors l'intéressante propriété de présenter une gamme de forces acides très resserrée autour d'un nombre invariable de sites très fortement acides.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) D. Barthomeuf, D. Ballivet, R. Devaux et Y. Trambouze, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1495.

(2) H. V. Drushel et A. L. Sommers, *Amer. Chem. Soc. Meeting*, 1966, p. 245.

(*Institut de Recherches sur la Catalyse*,
39, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne*, *Rhône*.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Détermination de l'activité du chlorure de cuivre et du chlorure de rubidium dans le mélange binaire fondu : chlorure de cuivre-chlorure de rubidium.* Note (*) de M. **Philippe Mirabel**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'activité du chlorure cuivreux dans le mélange (Cu-Rb)Cl a été déterminée par la méthode des piles de concentration pour des températures comprises entre 500 et 700°C.
L'activité du chlorure de rubidium a été calculée par intégration de l'équation de Gibbs-Duhem pour la température de 700°C.

Dans une Note antérieure [1] nous avons étudié les systèmes (Cu-Na) Cl et (Cu-Rb) Cl. Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude du système (Cu-Rb) Cl reste identique. Les piles étudiées sont du type :



$$\mathrm{Cu/CuCl//\underset{X}{CuCl},\ \underset{(1-X)}{RbCl}/Cu},$$

X étant la fraction molaire en CuCl.

En supposant négligeable le potentiel de jonction qui existe entre les deux compartiments de la pile, les forces électromotrices mesurées répondent à la relation

$$E = -\frac{RT}{F}\,\mathrm{Ln}\,a_{CuCl}. \qquad (1)$$

Le mélange a été étudié pour des fractions molaires X_{CuCl} variant de $X = 0,9$ à $X = 0,1$, et pour des températures comprises entre 500 et 700°C. La reproductibilité des mesures est de l'ordre du millivolt. Pour

TABLEAU I.

Fraction molaire en CuCl.	Force électromotrice (MV).	Domaine de températures (°C).
0,9	$E = 10,8 + 17.10^{-3}(T-773)$	500–700
0,8	$E = 29,6 + 47.10^{-3}(T-773)$	500–700
0,7	$E = 58,5 + 81.10^{-3}(T-773)$	500–700
0,6	$E = 99,1 + 129.10^{-3}(T-773)$	500–700
0,5	$E = 152,5 + 188.10^{-3}(T-773)$	500–700
0,4	$E = 213,1 + 254.10^{-3}(T-773)$	500–700
0,3	$E = 277,6 + 285.10^{-3}(T-773)$	550–700
0,2	$E = 185,2 + 1480.10^{-3}(T-773)$	610–642
	$E = 353,5 + 261.10^{-3}(T-773)$	642-682
	$E = 343,4 + 314.10^{-3}(T-773)$	682–750
0,1	$E = 497,2$	700

une fraction molaire donnée, la force électromotrice mesurée varie linéairement avec la température, à l'exception de la fraction molaire X = 0,2 pour laquelle la courbe E = *f*(T) présente des brisures à 642 et 682°C; ce fait parfaitement reproductible ne semble pas lié à un phénomène de solidification, la courbe de liquidus du système RbCl-CuCl déterminée par Sandonnini ([2]) indiquant une température de cristallisation commençante de 605°C. Les points expérimentaux obtenus, traités par la méthode des moindres carrés, se placent sur des droites dont les équations sont données dans le tableau I.

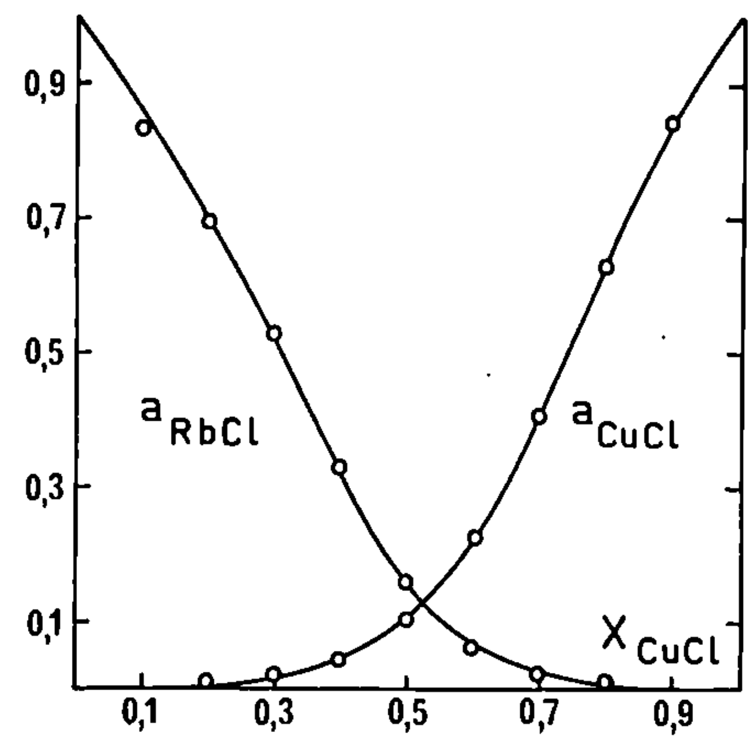


Fig. 1.

La relation (1) permet de calculer les activités *a* et les coefficients d'activité *f* de CuCl dans le mélange pour les températures de 500, 600 et 700°C (tableau II et *fig.* 1).

TABLEAU II.

Activités et facteurs d'activités de CuCl.

X.....		0,9.	0,8.	0,7.	0,6.	0,5.	0,4.	0,3.	0,2.	0,1.
500°	*a*...	0,849	0,641	0,415	0,225	0,101	0,041			
	f...	0,944	0,801	0,593	0,376	0,202	0,101			
600°	*a*...	0,846	0,632	0,412	0,225	0,102	0,042	0,017		
	f...	0,940	0,790	0,589	0,375	0,204	0,105	0,057		
700°	*a*...	0,843	0,625	0,410	0,225	0,103	0,043	0,018	0,0078	0,0026
	f...	0,937	0,782	0,585	0,375	0,206	0,107	0,061	0,039	0,026

On constate que les valeurs des activités sont très inférieures aux fractions molaires correspondantes, ce qui indiquerait une forte tendance à la formation d'associations dans le bain.

On note également que les activités varient peu avec la température. Ce fait semble général pour les systèmes à base de CuCl. Ceci n'est toutefois pas vérifié pour le système CuCl-KCl d'après l'étude effectuée par Watanabe et Koyama [3].

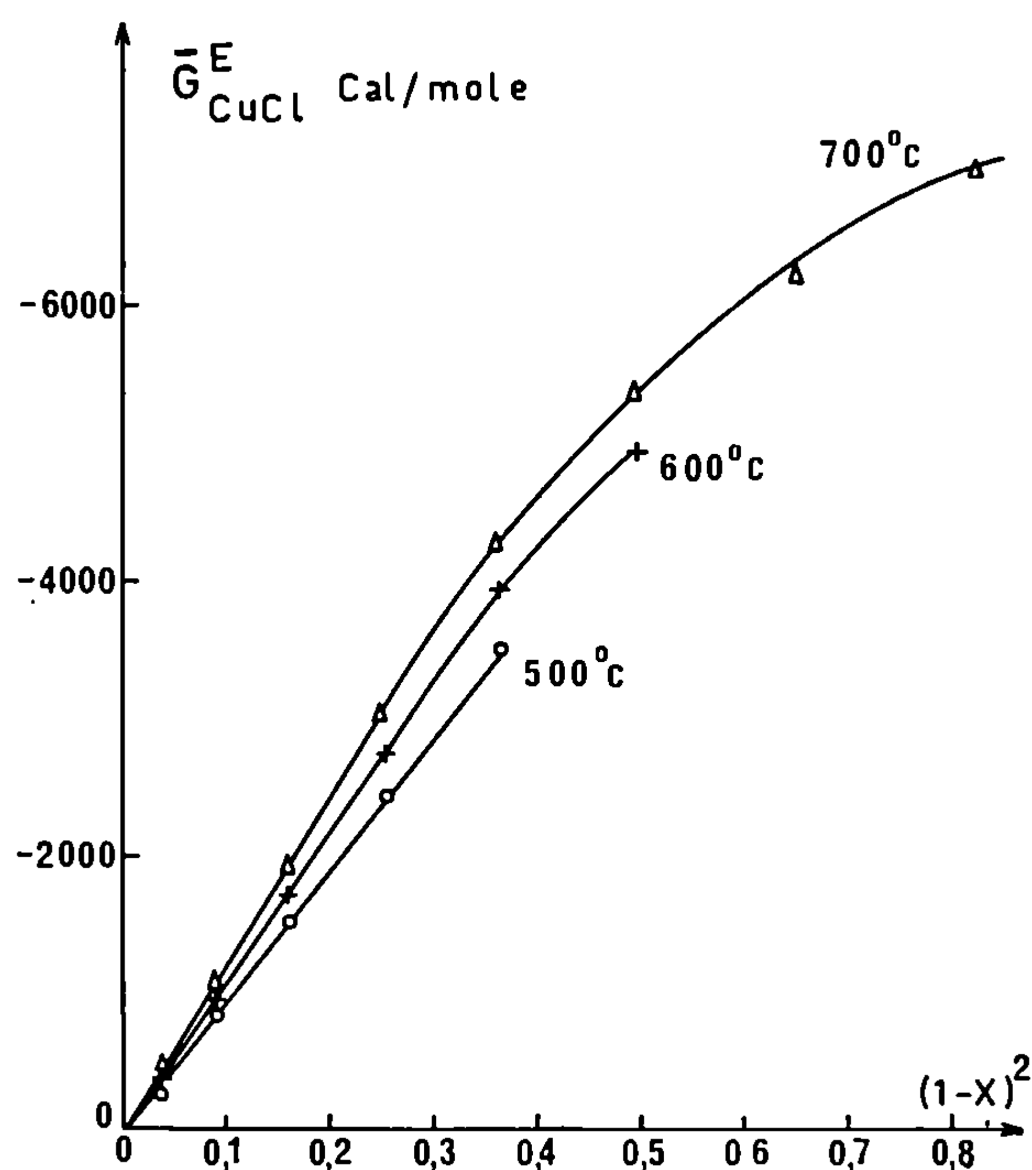


Fig. 2.

Les activités et les facteurs d'activité de RbCl dans le mélange ont été calculés par intégration de l'équation de Gibbs-Duhem pour la température de 700 °C (tableau III et *fig.* 1).

TABLEAU III.

Activités et facteurs d'activité de RbCl *à* 700°C.

X_{RbCl}....	0,9.	0,8.	0,7.	0,6.	0,5.	0,4.	0,3.	0,2.	0,1.
a_{RbCl}.....	0,834	0,694	0,531	0,336	0,162	0,063	0,021	0,006	0,0011
f_{RbCl}......	0,927	0,868	0,759	0,560	0,325	0,157	0,069	0,029	0,011

L'enthalpie libre partielle molaire d'excès de CuCl $\overline{\Delta G}^E_{CuCl}$ a été calculée à 500, 600 et 700°C, et celle de RbCl $\overline{\Delta G}^E_{RbCl}$ à 700°C à partir de la relation (2) (*fig.* 2 et 3)

(2) $$\overline{\Delta G}^E = RT \operatorname{Ln} f.$$

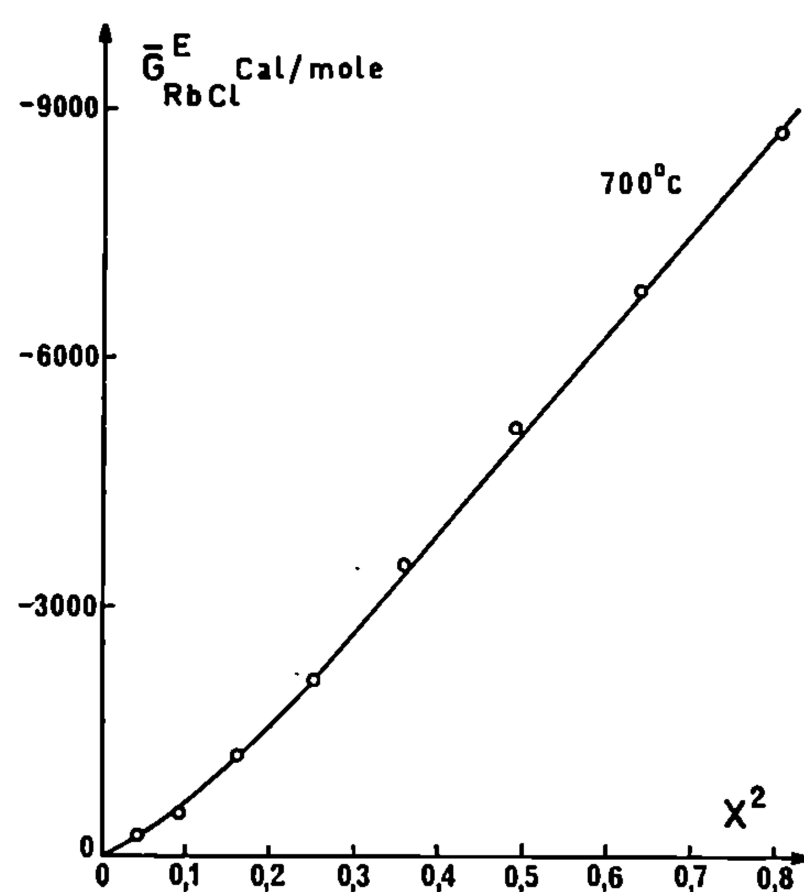


Fig. 3.

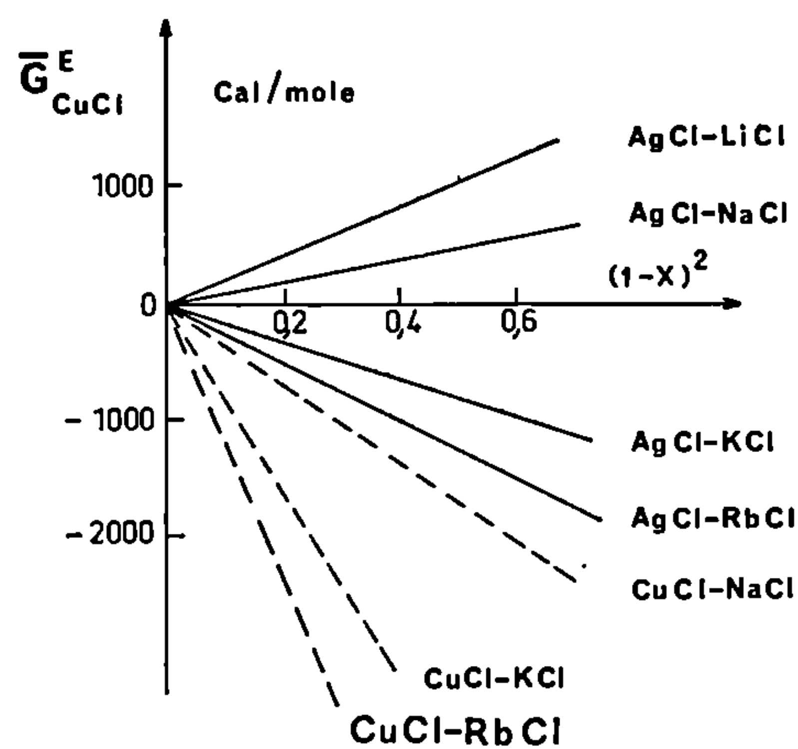


Fig. 4.

Pour une même température, $\overline{\Delta G}^E$ ne vérifie pas la relation générale (3) des solutions strictement régulières

(3) $$\overline{\Delta G}^E = W(1 - X)^2, \quad \text{avec} \quad W = \text{Cte}.$$

Pour ce système, les valeurs de $\overline{\Delta G}^E_{CuCl}$ sont très fortement négatives, et plus élevées en valeur absolue que celles relatives aux systèmes (Cu-Na)Cl et (Cu-K)Cl, ceci étant lié à la taille croissante des rayons ioniques $r_{Na^+} < r_{K^+} < r_{Rb^+}$ (*fig.* 4)

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) P. Mirabel et J. Guion, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 516.
(2) C. Sandonnini, *Gaz. Chim. Ital.*, 41, II, 1914, p. 146.
(3) N. Watanabe et Y. Koyama, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 71, n° 9, 1968, p. 1445.

(Laboratoire de Thermodynamique et d'Électrochimie appliquée, Faculté des Sciences, 1, rue Blaise-Pascal, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Potentiel électrochimique et thermodynamique de la cellule galvanique.* Note (*) de M. **Viačeslav Harff**, présentée par M. Georges Champetier.

L'analyse du bilan d'équilibre thermodynamique d'une cellule galvanique montre l'insuffisance de la formule du potentiel électrochimique, habituellement utilisée, et confirme celle proposée par l'auteur (1).

Le potentiel électrochimique est défini par l'égalité

$$\tilde{\mu} = \mu + q.\varphi, \qquad (1)$$

où μ, potentiel chimique de la particule; q, sa charge; φ, potentiel électrostatique (2). Si l'on attribue au 2e terme de $\tilde{\mu}$ le sens d'énergie potentielle moyenne de la charge élémentaire q dans le champ macroscopique φ il est logique d'écrire

$$\tilde{\mu} = \mu + \frac{1}{2} q.\varphi \qquad (2)$$

au lieu de (1), puisque l'énergie d'interaction électrostatique, rapportée à une charge ponctuelle est $1/N\left(1/2 \sum_{i}^{N} q.\varphi_i\right) = 1/2\, q.\varphi$, φ étant la valeur moyenne du potentiel de la phase (4). Cependant, la question se pose des contradictions éventuelles pouvant surgir de l'application de (2), étant donné que la formule (1) n'a suscité jusqu'à présent aucun doute.

Partons de la relation

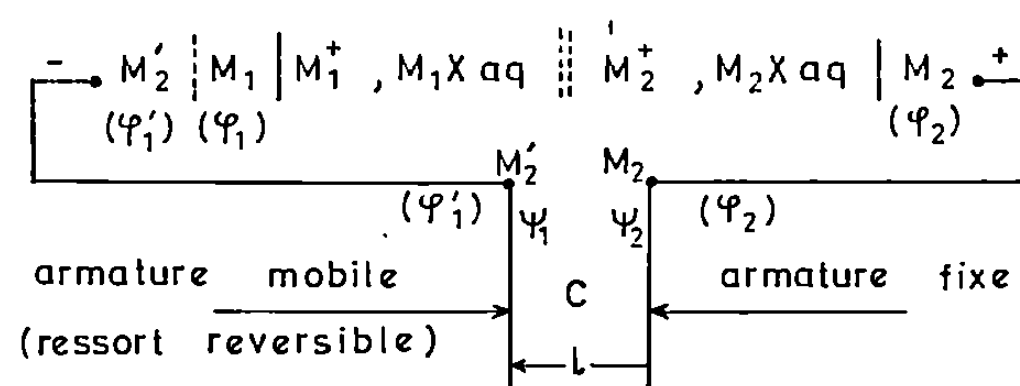
$$\mathfrak{A}_{max} = \tilde{\mathfrak{A}} = -(\Delta G)_{rév} \quad (T = \text{Cte}, P = \text{Cte}), \qquad (3)$$

où $(\Delta G)_{rév}$ est la variation d'enthalpie libre d'une réaction électrochimique réversible; $\tilde{\mathfrak{A}}$, travail utile maximal (« affinité de la réaction ») que les électrons libérés sont capables de fournir dans le circuit extérieur. Cette relation n'est valable que si le processus est réversible. Un système galvanique dont le circuit extérieur comporte un condensateur à capacité variable satisfait bien à cette condition. Pour l'analyse du processus exprimé par la relation (3) nous utiliserons le schéma (A).

Le travail utile $\tilde{\mathfrak{A}}$ accompli lors du processus de charge (oxydation sur M_1, réduction sur M_2) est constitué de deux travaux différents; $\mathfrak{U}$, formation du champ électrostatique; W, élongation du ressort

$$\tilde{\mathfrak{A}} = \mathfrak{U} + W; \qquad (4)$$

$$\mathfrak{U} = u.V = \frac{1}{8\pi}\vec{E}^2.V = \frac{1}{2}C(\psi_2 - \psi_1)^2 = \frac{1}{2}F(\psi_2 - \psi_1) = \frac{1}{2}F.\mathcal{E}, \qquad (5)$$



(A) La variation suffisamment lente de la capacité C permet d'effectuer la charge et la décharge du condensateur sans perturber l'équilibre aux électrodes et d'atteindre ainsi un degré d'avancement voulu dans des conditions strictement réversibles. L'équilibre mécanique est assuré par un ressort, compensant l'attraction mutuelle des plaques, dont la force de rappel est inversement proportionnelle au carré d'écartement des plaques.

où $u = (1/8\pi)\vec{E}^2$, densité d'énergie; $\vec{E} = -(\psi_2 - \psi_1)/l$, intensité du champ; ψ_1, ψ_2, potentiels des plaques (potentiels de Volta); $V = s.l$, volume du champ; $C = (1/4\pi)(s/l)$, capacité; $C(\psi_2 - \psi_1) = F(1 \text{ faraday})$; $\psi_2 - \psi_1 = \mathcal{E}$, force électromotrice de la cellule galvanique [(2), (3), (5)]

$$(6)\qquad W = -s\int_{\mathcal{L}\gg l}^{l} u(l)\,dl = -s\frac{(\psi_2-\psi_1)^2}{8\pi}\int_{\mathcal{L}\gg l}^{l}\frac{dl}{l^2} \doteq s\frac{(\psi_2-\psi_1)^2}{8\pi}\,\frac{1}{l},$$

d'où, compte tenu de (5), (4), (3),

$$(7)\qquad W = \mathcal{U} = \frac{1}{2}F(\psi_2-\psi_1) = \frac{1}{2}F.\mathcal{E};$$

$$(8)\qquad -(\Delta G)_{\text{rév}} = \tilde{\mathfrak{A}} = \mathcal{U} + W = 2\mathcal{U} = 2W = F(\psi_2-\psi_1) = F.\mathcal{E}.$$

Lors des applications de la relation (3) on raisonne souvent sur un schéma où le circuit extérieur est fermé par un potentiomètre monté en opposition à la force électromotrice. On suppose de cette façon, que les conditions de réversibilité sont réalisées et que, en vertu de (3), le travail utile accompli sur le circuit extérieur est maximal, et on écrit directement la relation fondamentale

$$(9)\qquad -(\Delta G)_{\text{rév}} = \tilde{\mathfrak{A}} = F(\psi_2-\psi_1) = F.\mathcal{E}.$$

Mais il n'apparaît pas ainsi assez clairement en quoi consiste ce travail utile $\tilde{\mathfrak{A}}$, que l'on assimile, selon (9) à la tension aux bornes du circuit ouvert. L'intérêt du schéma (A) est de lui donner sous la forme (8) une signification physique claire, qui reste cachée dans la formule (9). On voit que la conversion d'énergie d'une réaction électrochimique en travail utile maximal a la particularité qu'une partie seulement, $\mathcal{U}$, apparaît sous forme électrique, comme l'énergie du champ électrostatique macroscopique, tandis que l'autre partie, W, s'accumule comme énergie potentielle de nature non électrique. On constate, en outre, que

$$\mathcal{U} = W = \frac{1}{2}|\Delta G|_{\text{rév}}.$$

Cette décomposition de ΔG en deux termes égaux est la seule possible. En effet, il n'y a pas d'autre manière de réaliser la réaction sans perturber les potentiels d'équilibre, condition indispensable pour que les électrons débités par la cellule puissent fournir le travail utile maximal.

En exprimant le processus (8) en termes de potentiels électrochimiques, $\tilde{\mu}_{e-}$, sans expliciter encore la forme analytique de ce dernier, nous aurons

$$(10) \qquad -(\Delta G)_{\text{rév}} = N.\Delta\tilde{\mu}_{e-} = N(\tilde{\mu}_{e-}^{M'_2} - \tilde{\mu}_{e-}^{M_2}),$$

où $\tilde{\mu}_{e-}^{M}$, potentiel électrochimique de l'électron dans le métal M; N, nombre d'électrons débités. La substitution de (10) dans (8) donne, compte tenu de (7),

$$(11) \qquad \tilde{\mu}_{e-}^{M'_2} - \tilde{\mu}_{e-}^{M} = \frac{1}{N}W + \frac{1}{N}\mathcal{U} = \frac{1}{N}W + \frac{1}{2}\frac{F}{N}(\psi_2 - \psi_1);$$

posons $(1/N)W = w'_2 - w_2$; en remarquant que $\psi_2 - \psi_1 = \varphi_2 - \varphi'_1$ (11) devient

$$(12) \qquad \tilde{\mu}_{e-}^{M'_2} - \tilde{\mu}_{e-}^{M_2} = (w'_2 - w_2) + \frac{1}{2}e^{-}(\varphi'_1 - \varphi_2).$$

De la comparaison de (12) avec (2) on voit qu'il s'agit ici du phénomène exprimable en potentiels électrochimiques $\tilde{\mu}_{e-}$, dont la forme est celle donnée par (2).

Du bilan thermodynamique du système (A) en équilibre ([2])

$$(13) \qquad \tilde{\mu}_{e-}^{M_1} - \tilde{\mu}_{e-}^{M_2} = \tilde{\mu}_{e-}^{M'_2} - \tilde{\mu}_{e-}^{M_2} = (\mu_{M_1}^{M_1} + \tilde{\mu}_{M_1^+}^{\text{sol}}) - (\mu_{M_2}^{M_2} + \tilde{\mu}_{M_2^+}^{\text{sol}}) = \frac{1}{N}(G_{\text{réag}} - G_{\text{prod}}),$$

il suit, compte tenu de (8),

$$(14) \qquad \tilde{\mu}_{e-}^{M_1} - \tilde{\mu}_{e-}^{M_2} = \tilde{\mu}_{e-}^{M'_2} - \tilde{\mu}_{e-}^{M_2} = e.\mathcal{E} = e(\psi_2 - \psi_1).$$

Par la substitution de (1) dans (14), en remarquant que $\varphi = \psi + \chi$ [([4]), ([5])], on obtient

$$(15) \qquad \mu_{e-}^{M'_2} - \mu_{e-}^{M_2} = e^{-}(\chi_2 - \chi'_2);$$

$$(16) \qquad \mu_{e-}^{M_1} - \mu_{e-}^{M_2} = e^{-}(\chi_2 - \chi_1) + e^{-}(\psi_1 - \psi_1^{M_1});$$

tandis que (2), étant substituée dans (14), donne

$$(17) \qquad \mu_{e-}^{M'_2} - \mu_{e-}^{M_2} = \frac{1}{2}e^{-}(\chi_2 - \chi'_2) + \frac{1}{2}e.\mathcal{E};$$

$$(18) \qquad \mu_{e-}^{M_1} - \mu_{e-}^{M_2} = \frac{1}{2}e^{-}(\chi_2 - \chi_1) + \frac{1}{2}e.\mathcal{E} + \frac{1}{2}e^{-}(\psi_1 - \psi_1^{M_1});$$

$$(19) \qquad \mu_{e-}^{'} - \mu_{e-}^{M_1} = \frac{1}{2}e^{-}(\chi_1 - \chi'_2) + \frac{1}{2}e^{-}(\psi_1^{M_1} - \psi_1).$$

On voit ainsi la différence des résultats auxquels peuvent nous conduire (1) et (2). Si l'on suppose que χ est un paramètre spécifique du métal, indépendant de son état électrique, le deuxième membre de (15) s'annule, et on obtient $\mu_{e-}^{M'_2} = \mu_{e-}^{M_2}$; le potentiel chimique de l'électron dans le métal est indépendant du potentiel électrostatique de ce dernier ([2]), hypothèse sur laquelle est fondée la formule (1).

Par contre, d'après (17), (18), les potentiels chimiques dépendent des potentiels électrostatiques, c'est-à-dire de la concentration en électrons. La dénivellation de l'énergie des électrons dans M_2, dont le potentiel est φ_2, par rapport à celle des électrons dans le même métal mais au potentiel φ'_1, n'est pas entièrement de nature électrostatique, une moitié de l'énergie est emmagasinée sous la forme de la différence des potentiels chimiques $\mu_{e-}^{M'_2} - \mu_{e-}^{M_2}$.

L'interprétation de (17), (18) sera facile si nous supposons que les électrons de charge se comportent comme un système de particules oscillantes : à chacune de ces dernières il faut associer une valeur moyenne d'énergie cinétique et d'énergie potentielle électrostatique, lesquelles, à l'état d'équilibre, sont égales, comme pour un oscillateur. La formule (19) explicite justement ce fait; ainsi sommes-nous enclins à croire que c'est la nature même du phénomène de conversion d'énergie qui impose au potentiel électrochimique la forme (2).

(*) Séance du 17 novembre 1969.

([1]) *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1657.
([2]) E. A. GUGGENHEIM, *Thermodynamics*, 3e éd., 1957, p. 382-383, 374.
([3]) A. J. SATALOV et I. K. MARŠAKOV, *Praktikum po fisičeskoi chimii*, Moskva, 1968.
([4]) E. LANGE et H. GÖHR, *Thermodynamishe Elektrochemie*, Heidelberg, 1962, p. 31.
([5]) B. E. CONWAY, *Electrode Processes*, New York, 1965, p. 22-23, 13.

*(Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.,
1, place Aristide-Briand,
92-Bellevue, Hauts-de-Seine.)*

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la force contre-électromotrice de polarisation aux interfaces entre deux solutions électrolytiques non miscibles.* Note (*) de M. **Claude Gavach**, présentée par M. Georges Champetier.

Le passage d'un courant électrique à travers l'interface entre une solution aqueuse de chlorure de potassium et une solution dans le nitrobenzène d'un picrate d'alkyl-triméthyl-ammonium entraîne une polarisation au niveau de cette interface. On propose ici une expression de la force contre-électromotrice de cette polarisation qui permet de rendre compte de certains résultats expérimentaux.

Soit un système constitué par une solution aqueuse de KCl en contact avec une solution dans le nitrobenzène de picrate d'alkyl-triméthyl-ammonium à longue chaîne (R^+Pi^-). Ces deux solutions ne sont pratiquement pas miscibles. Nous avons signalé dans une Note antérieure [1] que si l'on fait passer un courant électrique à travers l'interface de ce système, dans un sens ou dans l'autre, il apparaît au niveau de cette interface une polarisation. Celle-ci est caractérisée par une f.c.é.m. qui donne aux courbes intensité-potentiel une allure analogue à celle des courbes de surtension.

Lorsque le courant traverse l'interface dans le sens solution organique-solution aqueuse, la force contre-électromotrice de polarisation croît avec la longueur de la chaîne alkyl de l'ion R^+, d'environ 35 mV par $2CH_2$; on n'observe aucune variation dans la d.d.p. de polarisation avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée des ions R^+, si le courant traverse le système en sens inverse.

On se propose d'interpréter ici ces polarisations.

Précisons d'abord que la différence des potentiels de Galvani ΔV_0 des solutions, hors de toute contrainte électrique et à l'équilibre, est indépendante de la longueur de la chaîne alkyl de l'ion R^+. Il s'agit là d'une constatation expérimentale, mais ceci est sans doute lié au fait que le couple d'ions le moins inégalement réparti entre les deux phases (ici K^+ et Pi^-) impose pratiquement la d.d.p. de Galvani de ces deux phases à l'équilibre.

Comme RPi est très peu soluble dans l'eau et qu'inversement KCl est pratiquement insoluble dans le nitrobenzène, à l'équilibre de distribution, il n'y a qu'une faible quantité d'ions Cl^- et K^+ présents dans le nitrobenzène et également une faible quantité d'ions R^+ et Pi^- dans l'eau.

Toute contrainte électrique entre les deux solutions en contact va, dans tous les cas, provoquer le passage à travers l'interface et dans des sens inverses, de deux types d'ions de signes opposés. Ces deux flux sont tels que chaque espèce ionique arrive dans une phase où sa concentration était initialement extrêmement faible. Cette modification des contenus

ioniques de chacune des deux zones de solutions adjacentes à l'interface provoque, d'une part une modification dans la d.d.p. de Galvani au passage de l'interface, et d'autre part des potentiels de diffusion au sein des solutions. La polarisation qui apparaît au niveau de l'interface entre deux solutions électrolytiques non miscibles s'apparente donc à une polarisation de concentration. Si la contrainte électrique est maintenue, on observe un abaissement de l'intensité dans le cas de mesures potentiométriques et un accroissement de la différence des potentiels électriques internes des deux phases liquides dans le cas de mesures galvanostatiques. Mais, dans ces deux types de mesures, la force contre-électromotrice de polarisation qui se manifeste de ces deux façons finit par se stabiliser au bout d'un certain temps à une valeur de régime ΔV_{pol} qui est indépendante de la densité de courant ou de la tension qui sont imposées.

Faisons traverser le système par un courant de faible densité, par exemple dans le sens solution aqueuse-solution organique (sens que nous conviendrons d'appeler positif) assez longtemps pour écarter de l'interface les ions R^+ dans un sens et les ions Cl^- dans l'autre. Ces ions seront remplacés respectivement, dans les zones de solutions adjacentes à l'interface, par l'ion K^+ dans le nitrobenzène et par l'ion Pi^- en phase aqueuse. Dans ces conditions, l'interface ne sera environnée que par deux types d'ions K^+ et Pi^-. Désignons par α et β deux plans parallèles à l'interface, de part et d'autre de celle-ci, et situés hors de la zone interfaciale où siègent des couches diffuses, c'est-à-dire où il n'existe pas d'électroneutralité macroscopique (α en phase nitrobenzène, β en phase aqueuse). La continuité du potentiel électrochimique de chaque ion, de part et d'autre de l'interface, permet d'écrire avec une bonne approximation les deux relations suivantes :

$$\bar{\mu}_{K^+(\alpha)} = \bar{\mu}_{K^+(\beta)} \tag{1}$$

et

$$\bar{\mu}_{Pi^-(\alpha)} = \bar{\mu}_{Pi^-(\beta)}. \tag{2}$$

Si les concentrations sont suffisamment faibles pour que la dissociation ionique soit totale dans le nitrobenzène et pour que les coefficients d'activité ionique soient égaux à l'unité, on peut écrire

$$\begin{aligned}(V_\alpha - V_\beta)_+ &= \frac{1}{F}\left[[\Delta\mu^0_{K^+}]^e_n + \mathcal{R}T\ln\frac{c_{K^+(\beta)}}{c_{K^+(\alpha)}}\right] \\ &= \frac{1}{F}\left[[\Delta\mu^0_{Pi^-}]^n_e + \mathcal{R}T\ln\frac{c_{Pi^-(\alpha)}}{c_{Pi^-(\beta)}}\right] \\ &= \frac{1}{2F}\left[[\Delta\mu^0_{K^+}]^e_n - [\Delta\mu^0_{Pi^-}]^e_n + \mathcal{R}T\ln\frac{c_{Pi^-(\alpha)}\,c_{K^+(\beta)}}{c_{Pi^-(\beta)}\,c_{K^+(\alpha)}}\right],\end{aligned} \tag{3}$$

où μ^0 désigne les potentiels chimiques standards; les indices e et n se réfèrent respectivement aux phases aqueuse et nitrobenzène.

Dans l'hypothèse où les ions présents dans les deux phases au niveau des deux plans α et β sont les seuls ions K^+ et Pi^-, l'électroneutralité macroscopique se traduit par les deux égalités :

(4) $$c_{K^+(\alpha)} = c_{Pi^-(\alpha)}$$

et

(5) $$c_{K^+(\beta)} = c_{Pi^-(\beta)}.$$

De ce fait, la relation (3) se réduit à

(6) $$(V_\alpha - V_\beta)_+ = \frac{1}{2F}\left[[\Delta\mu^0_{K^+}]^e_n - [\Delta\mu^0_{Pi^-}]^e_n\right].$$

Le même type de raisonnement peut être appliqué lorsque le courant traverse l'interface dans le sens inverse (nitrobenzène → eau). Donc, après passage prolongé du courant, on pourra écrire

(7) $$(V_\alpha - V_\beta)_- = \frac{1}{2F}\left[[\Delta\mu^0_{R^+}]^e_n - [\Delta\mu^0_{Cl^-}]^e_n\right].$$

Il est donc aisé de déduire les expressions des forces contre-électromotrices de polarisation ΔV_{pol} :

(8) $$\Delta V_{pol+} = (V_\alpha - V_\beta)_+ - \Delta V_0 = \frac{1}{2F}\left[[\Delta\mu^0_{K^+}]^e_n - [\Delta\mu^0_{Pi^-}]^e_n\right] - \text{Cte},$$

(9) $$\Delta V_{pol-} = (V_\alpha - V_\beta)_- - \Delta V_0 = \frac{1}{2F}\left[[\Delta\mu^0_{R^+}]^e_n - [\Delta\mu^0_{Pi^-}]^e_n\right] - \text{Cte}.$$

Chacune des valeurs ainsi calculées devrait être corrigée d'un double potentiel de diffusion. Toutefois, il n'y a pratiquement pas à tenir compte de ces potentiels s'il s'agit de comparer les f.c.é.m. de polarisation de systèmes qui ne diffèrent entre eux que par la longueur de la chaîne alkyl, car les concentrations initiales sont les mêmes et les mobilités des ions dodécyl-triméthyl-ammonium et hexadécyl-triméthyl-ammonium sont très voisines, d'où il résulte que les profils des concentrations, après un temps donné du passage d'un courant donné, sont presque identiques [2].

La relation (8) montre que ΔV_{pol+} est indépendante de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'ion R^+, conformément à l'expérience.

La relation (9) montre en outre que ΔV_{pol-} varie avec la longueur de la chaîne de l'ion R^+; son incrément calculé, pour un accroissement de la chaîne de $2\,CH_2$ a pour valeur

$$\Delta V_{pol-} \text{ par } 2\,CH_2 = \frac{1}{2F}\left[\Delta[\Delta\mu^0]^e_n\right]^{R^+}_{R'^+} = \frac{\mathcal{R}T}{F}\ln\frac{P'}{P},$$

où P′ et P sont les coefficients de partage entre le nitrobenzène et l'eau des deux électrolytes homoanioniques R^+X^- et R'^+X^-, la chaîne de R'^+ comportant $2\,CH_2$ de plus que la chaîne de R^+.

Sachant que $P'/P \simeq 4,2$ [(3), (4)], on tire : ΔV_{pol-} pour $2 CH_2 \simeq 36$ mV, ce qui est conforme à l'expérience (35 mV environ).

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) CL. GAVACH, T. MLODNICKA et J. GUASTALLA, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1196.

(2) Cette constatation conduit aux mêmes conclusions que celles énoncées plus loin concernant les variations de ΔV_{pol} avec la longueur de la chaîne alkyl de l'ion R^+, dans l'hypothèse où la séparation des ions n'est plus totale, c'est-à-dire dans le cas où, à l'état de régime, plus de deux espèces ioniques peuvent être présentes dans chaque zone de solution adjacente à l'interface.

(3) CL. GAVACH, *J. Chim. Phys.*, 64, n° 5, 1967, p. 799 et 818.

(4) A. SAVAJOLS, *Thèse de spécialité*, Montpellier, 1969.

(*Département de Physicochimie colloïdale du C. N. R. S.,*
route de Mende, B. P. n° 1018,
34-*Montpellier, Hérault*).

ÉLECTROCHIMIE. — *Irréversibilités dans les propriétés électriques de l'interface entre des solutions ioniques non miscibles.* Note (*) de M. **Jean Guastalla**, présentée par M. Georges Champetier.

Si l'on applique une d. d. p. variant linéairement avec le temps, dans un sens puis dans l'autre, à un système comportant une interface entre deux solutions non miscibles, on observe dans certains cas des portions en N sur les enregistrements d'intensité; corrélativement, la d. d. p. entre sondes encadrant l'interface, voisine de la d. d. p. de polarisation, varie rapidement. Hystérésis. Début d'interprétation.

Les particularités que nous signalons ici ont été observées sur des systèmes comportant une interface entre une solution aqueuse de KCl et une solution dans le nitrobenzène de picrate d'alkyl-triméthyl-ammonium R^+Pi^- (chaîne alkyle en C_{14}, C_{16} ou C_{18}). La phase aqueuse contient

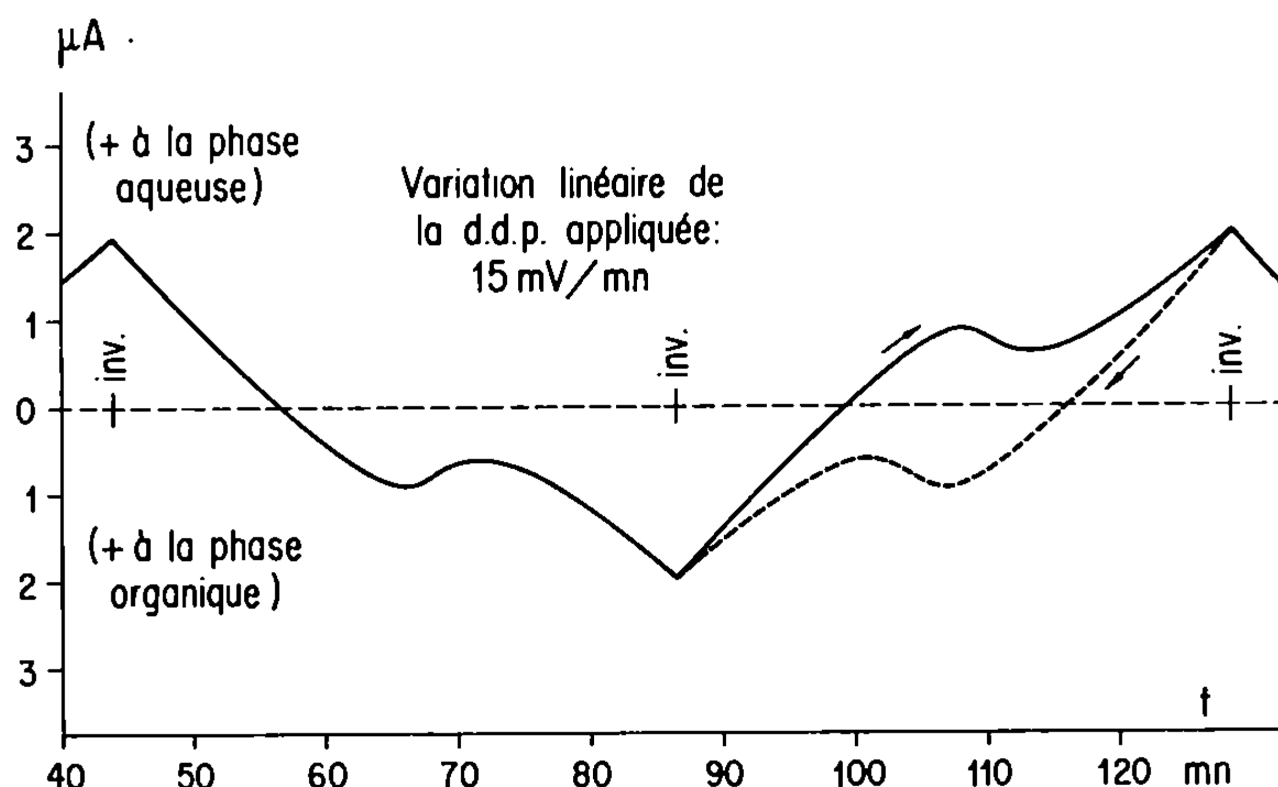


Fig. 1.

ainsi deux ions hydrophiles, la phase organique deux ions lipophiles. Aux concentrations des solutions utilisées, la dissociation de ces électrolytes est pratiquement totale dans chacune des phases. En l'absence d'une contrainte électrique, le soluté hydrophile est à peu près complètement localisé dans la phase aqueuse, le soluté lipophile dans la phase organique. Nous avons montré précédemment (1) l'existence de phénomènes de surtension interfaciale sur des systèmes de ce type.

Les résultats portés sur nos figures se rapportent au système suivant : solution aqueuse, KCl 10^{-2} M; solution dans le nitrobenzène, picrate de tétradécyl-triméthyl-ammonium, 3.10^{-3}M.

Plaçons la solution organique au bas d'un tube en U (section de l'ordre de 1 cm^2), et superposons à cette phase, d'un côté la solution de KCl, de l'autre une solution aqueuse de R^+Cl^- (ici chlorure de tétradécyl-triméthyl-ammonium) 3.10^{-3}M, dont la surface de séparation avec la

solution organique de R Pi est difficilement polarisable en raison de l'ion commun aux deux solutions [(1), (2)]. Des électrodes d'argent chloruré plongent respectivement dans chacune des solutions aqueuses. On constitue ainsi un système dont toutes les interphases sont réversibles, au moins pour un courant de faible intensité, sauf l'interface entre la solution aqueuse de KCl et la solution organique (cette réversibilité a été contrôlée expérimentalement).

Appliquons entre les électrodes, à l'aide d'une batterie d'accumulateurs et d'un potentiomètre actionné par un moteur, une différence de potentiel ΔV_{appl}, qui varie linéairement, très lentement, dans un sens puis dans l'autre ($dV_{appl}/dt = 15$ mV/mn par exemple), et enregistrons en

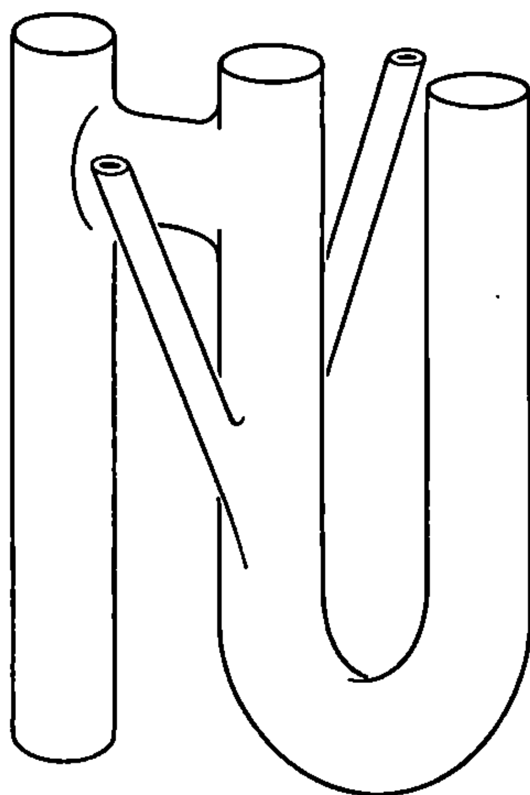


Fig. 2.

fonction du temps l'intensité I du courant qui traverse le système. Les courbes enregistrées comportent une portion en forme de N sur chaque parcours à partir du deuxième (4) (*fig.* 1).

Plions l'enregistrement sur l'axe des intensités passant par un point d'inversion du sens des variations de ΔV_{appl} : l'examen par transparence fait apparaître un cycle d'hystérésis (partie droite de la figure 1).

Connaissant la vitesse de variation dans le temps de ΔV_{appl} et la résistance purement ohmique R_Ω du système, on peut, à partir de ces enregistrements, représenter en fonction du temps la différence de potentiel de polarisation ΔV_{pol} au niveau de l'interface :

$$\Delta V_{pol} = \Delta V_{appl} - R_\Omega I. \qquad (1)$$

Mais on peut mesurer expérimentalement une grandeur très voisine de ΔV_{pol}, en sondant le potentiel électrique en deux points situés de part et d'autre de l'interface polarisable et très voisins de cette interface.

Nous avons utilisé à cette fin des tubes triples (*fig.* 2). La section de chaque branche du tube est de l'ordre de 1 cm². De fines tubulures latérales destinées à recevoir les électrodes-sondes sont raccordées à la branche

médiane et débouchent dans cette branche à deux niveaux distants de 6 ou 8 mm. Le système sera placé dans le tube de façon que l'interface polarisable se trouve dans la branche médiane à un niveau situé entre les deux points de raccordement des tubulures.

On peut employer divers types d'électrodes-sondes, par exemple les suivantes, qui sont réversibles : dans la tubulure supérieure, un fil d'argent chloruré est en contact avec la solution aqueuse de KCl; dans la tubulure inférieure, un autre fil d'argent chloruré plonge dans un petit volume d'une solution aqueuse de RCl, en contact elle-même avec la phase organique.

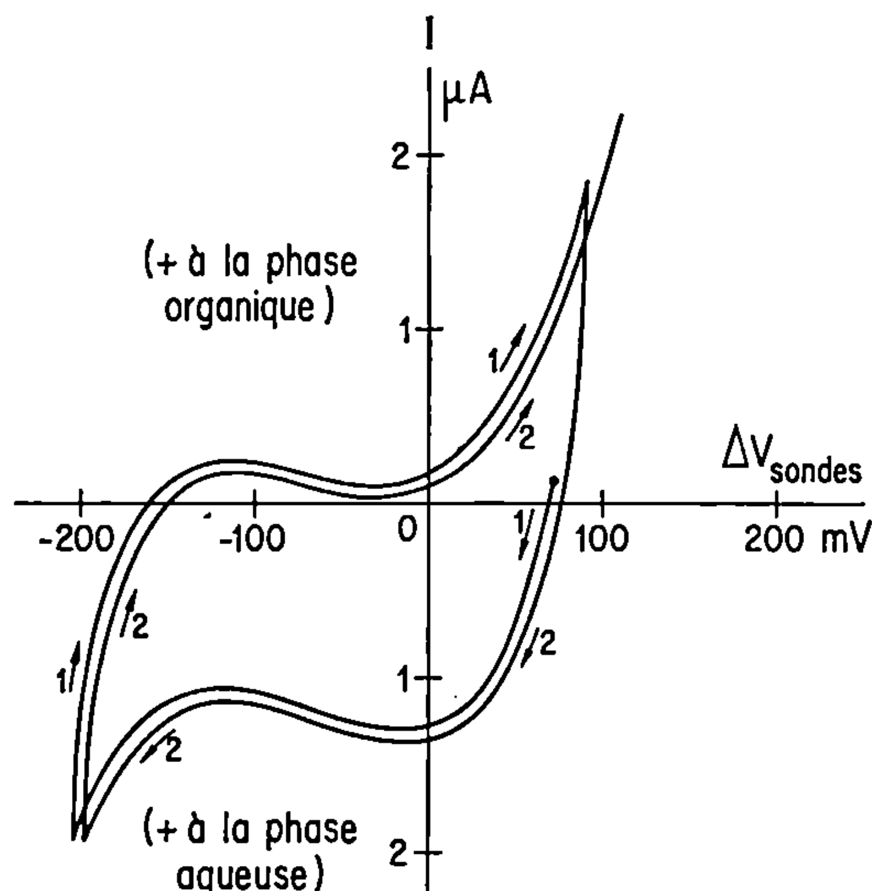


Fig. 3.

Nous avons enregistré simultanément I et la différence de potentiel entre sondes ΔV_S au cours des variations linéaires dans le temps de ΔV_{appl}, dans un sens et dans l'autre. Les enregistrements de ΔV_S en fonction du temps diffèrent peu des courbes représentant les valeurs de ΔV_{pol} calculées d'après la relation (1). Ces enregistrements font apparaître des décrochements continus mais assez brutaux, correspondant dans le temps aux portions en N des enregistrements d'intensité. Or on voit aisément qu'il suffit, pour qu'une portion en N apparaisse sur la courbe des intensités, que la différence de potentiel de polarisation varie plus vite que la différence de potentiel appliquée au système. En effet, on tire de la relation (1) :

$$\frac{dI}{dV_{appl}} = \frac{1}{R_\Omega}\left(1 - \frac{dV_{pol}}{dV_{appl}}\right). \quad (2)$$

La figure 3 représente des cycles obtenus en portant I en fonction de ΔV_S.

Toute tentative d'interprétation précise des particularités observées serait prématurée. On peut toutefois tenter de les relier au fait que l'interface qui nous occupe peut présenter deux types extrêmes de polarisation, sous l'effet de contraintes de signe opposé. Le comportement du

système, dans ces deux états de polarisation, serait comparable à celui d'un accumulateur qui pourrait fonctionner dans un sens ou dans l'autre (d'ailleurs avec des f.é.m. différentes en valeur absolue) suivant le signe du courant qui a servi à le charger. Le passage rapide d'une d.d.p. de polarisation à l'autre, sous l'effet d'une d.d.p. appliquée convenable, correspondrait à la transition entre la fin de la décharge de l' « accumulateur » chargé dans un sens et le début de sa charge en sens inverse. Quant aux deux états de polarisation, ils paraissent avoir été correctement interprétés, au moins dans leur aspectes sentiel, par Cl. Gavach. [(2), (3)], qui suppose que l'interface n'est environnée alors que par des ions de deux types, au lieu de quatre à l'état de repos.

La partie expérimentale de ce travail a été effectuée avec la collaboration technique de Mlle Claire Bertrand.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) CL. GAVACH, T. MLODNIKA et J. GUASTALLA, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1196.

(2) J. GUASTALLA, CL. GAVACH et T. MLODNICKA, 20e *Réunion C. I. T. C. E.*, Communication C 20, Strasbourg, septembre 1969.

(3) CL. GAVACH, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1356.

(4) Rappelons l'existence de telles « résistances différentielles négatives », et leurs conséquences possibles, en électronique, en physiologie, etc. Soulignons que dans le cas qui nous occupe ces particularités sont liées à des processus *où n'interviennent que des transferts ioniques.*

(*Département de Physicochimie colloïdale*
du C. N. R. S.,
route de Mende,
B. P. n° 1018,
34-*Montpellier, Hérault.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Association ionique et conductibilité des bromures et perchlorates de tétrabutylammonium dans des mélanges eau-tétrahydrofuranne de basse constante diélectrique.* Note (*) de MM. **Claude Treiner** et **Jean-Claude Justice**, présentée par M. Georges Champetier.

L'association ionique et la conductibilité équivalente limite des bromures et perchlorates de tétrabutylammonium ont été déterminées dans des mélanges eau-tétrahydrofuranne (THF) ainsi que dans le THF pur à 25°C. Il est montré que l'association est conforme au modèle de Bjerrum et que les variations de conductibilité doivent s'interpréter en tenant compte des interactions eau-THF.

L'équation de conductibilité de Fuoss-Onsager ([1]) n'a été jusqu'à présent utilisée que pour des électrolytes en solution dans des solvants de constante diélectrique supérieure à 12. La présente étude a pour but de montrer que l'extension proposée récemment ([2]) pour cette équation permet d'étendre ce domaine à des valeurs plus faibles de la constante diélectrique.

Les solvants utilisés sont des mélanges eau-THF dont la teneur en eau décroît jusqu'au THF pur, la constante diélectrique variant entre 15,60 et 7,39. Les sels étudiés sont Bu_4NClO_4 et Bu_4NBr. La technique expérimentale ([3]), l'exploitation numérique ([4]) des résultats ainsi que la purification des solvants ([5]), la préparation du perchlorate ([6]) et la purification du bromure ([7]) ont déjà été décrites.

Notons que les solutions de Bu_4NBr deviennent instables à partir d'un pourcentage en poids de THF supérieur à 95 %; il devient alors impossible d'observer un équilibre permettant la mesure de la résistance : il s'agit vraisemblablement d'une réaction entre les ions bromures et le THF, ce phénomène n'étant pas observé dans le cas des solutions de Bu_4NClO_4.

Le tableau I présente les caractéristiques physiques de chaque solvant numéroté de 1 à 7 (pourcentage P en poids de THF, constante diélectrique D et viscosité η en poise du solvant).

TABLEAU I.

Propriétés physiques des solvants.

Solvant.	P(%).	D.	$10^2\eta$.
1	85,00	15,60	0,824
2	90,00	12,60	0,678
3	93,45	10,85	0,578
4	95,00	10,00	0,552
5	97,00	9,00	0,511
6	98,00	8,47	0,493
7	100,00	7,39	0,460

Les tableaux II et III présentent pour chaque sel : le numéro de série du solvant, le nombre N de points expérimentaux, la concentration

TABLEAU II.

Bu_4NClO_4 *dans les mélanges eau-THF à* 25°C.

Solvant.	N.	$10^4C_{(max)}$.	q(Å).	K_A.	a_K^B(Å).	Λ_0.	σ_Λ.
1.....	8	3,93	17,96	872	4,18	71,74	0,033
2.....	7	7,01	22,23	3 010	4,46	83,0	0,014
4.....	7	8,07	28,01	24 000	4,48	123,2	0,006
5.....	8	2,88	31,13	97 600	4,38	140,8	0,006
6.....	8	2,96	33,04	221 900	4,36	149,3	0,003
7.....	8	1,12	37,91	1 580 000	4,39	162,6	0,002

TABLEAU III.

Bu_4NBr *dans les mélanges eau-THF à* 25°C.

Solvant.	N.	$10^4C_{(max)}$.	q(Å).	K_A.	a_K^B(Å).	Λ_0.	σ_Λ.
1.....	8	22,76	17,96	539	4,95	52,74	0,019
2.....	9	26,37	22,23	1 800	5,05	59,87	0,003
3.....	8	16,18	25,82	10 400	4,49	75,6	0,004

maximale de sel $C_{(max)}$ en mole.litre^{-1}, la distance critique de Bjerrum calculée par la relation

(1)
$$q = \frac{e^2}{2\,\mathrm{D}k\mathrm{T}},$$

les valeurs obtenues pour la constante d'association K_A, la valeur de la distance minimale d'approche a_K^B obtenue en résolvant l'équation de Bjerrum :

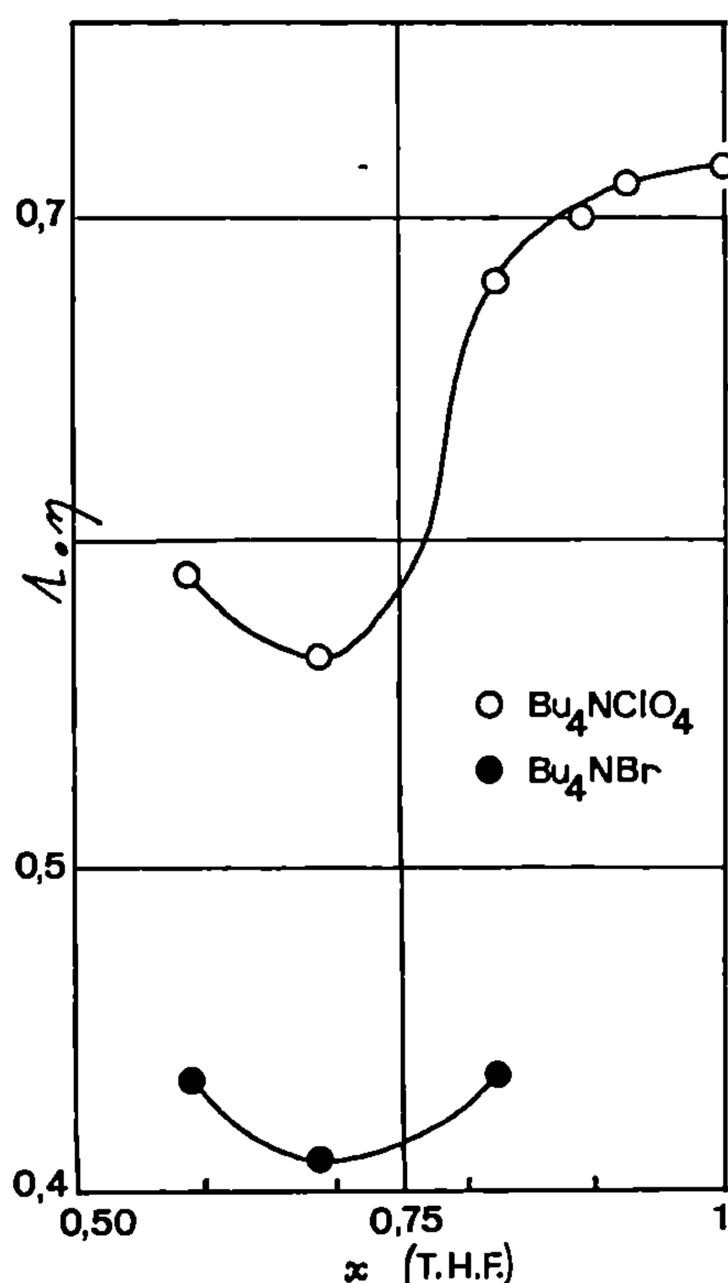
(2)
$$K_A = \frac{4\,\pi\mathrm{N}}{1000}\int_{a_K^B}^{q} r^2 \exp\left(\frac{e^2}{r\mathrm{D}k\mathrm{T}}\right) dr,$$

ainsi que les valeurs obtenues pour la conductibilité équivalente limite Λ_0 et l'écart type σ_Λ de chaque série de mesure.

Les *interactions ion-solvant* sont résumées dans la figure qui montre la variation du produit de Walden en fonction de la fraction molaire x de THF; la courbe passe par un minimum pour les deux sels. Dans le domaine de constante diélectrique étudié jusqu'à présent dans les mêmes mélanges [([4]), ([5])] seule la partie décroissante de la courbe a été observée; elle a été interprétée par un effet de relaxation diélectrique des dipoles du solvant au voisinage des ions ([8]). Il est clair que dans la présente étude un effet supplémentaire intervient qui augmente notablement la mobilité des ions. Le minimum des deux courbes se trouve atteint pour une valeur de la fraction molaire x en THF voisine de 0,66. L'édifice relativement stable ([9]) correspondant à cette composition où deux molécules de THF sont reliées à une molécule d'eau doit tendre à disparaître lorsque la teneur en THF augmente; les molécules de THF en excès ne pouvant évidemment plus y participer. Ceci semble bien indiquer que l'augmentation observée du produit de Walden est liée à la structure des mélanges des deux solvants.

En ce qui concerne les *interactions ion-ion* on note, dans le cas de Bu_4NClO_4 que la relation (2) de Bjerrum rend parfaitement compte de

l'augmentation importante de la constante d'association lorsque la constante diélectrique diminue : en effet, la valeur de la distance minimale d'approche a_K^B reste toujours voisine de 4,4 Å, même dans le cas du THF pur, alors que la constante d'association a augmenté dans une proportion



d'environ 2 000. Ce résultat doit être considéré comme une preuve de la validité du concept de l'association de Bjerrum; il montre également que l'équation de Fuoss-Onsager est utilisable dans tout le domaine de constante diélectrique utilisé. Notons enfin, que les résultats sont également satisfaisants dans le cas de Bu_4NBr.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) R. M. Fuoss et F. Accascina, *Electrolytic conductance*, Interscience Publisher, New York, 1959.
(2) J.-C. Justice, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 353.
(3) C. Treiner et J.-C. Justice, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1516.
(4) J.-C. Justice, R. Bury et C. Treiner, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1708.
(5) R. Bury et C. Treiner, *J. Chim. Phys.*, 65, 1968, p. 1410.
(6) R. Bury et J.-C. Justice, *J. Chim. Phys.*, 64, 1967, p. 1491.
(7) F. Accascina, S. Petrucci et R. M. Fuoss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 1301.
(8) R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.*, 38, 1963, p. 1603.
(9) Mavel, *J. Phys. Rad.*, 20, 1959, p. 384.

(*Laboratoire d'Électrochimie*
de la Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Influence des conditions d'électrolyse sur la croissance épitaxique des dépôts électrolytiques de nickel.* Note (*) de MM. **Michel Froment**, **Georges Maurin** et **Jacques Thévenin**, présentée par M. Jean Wyart.

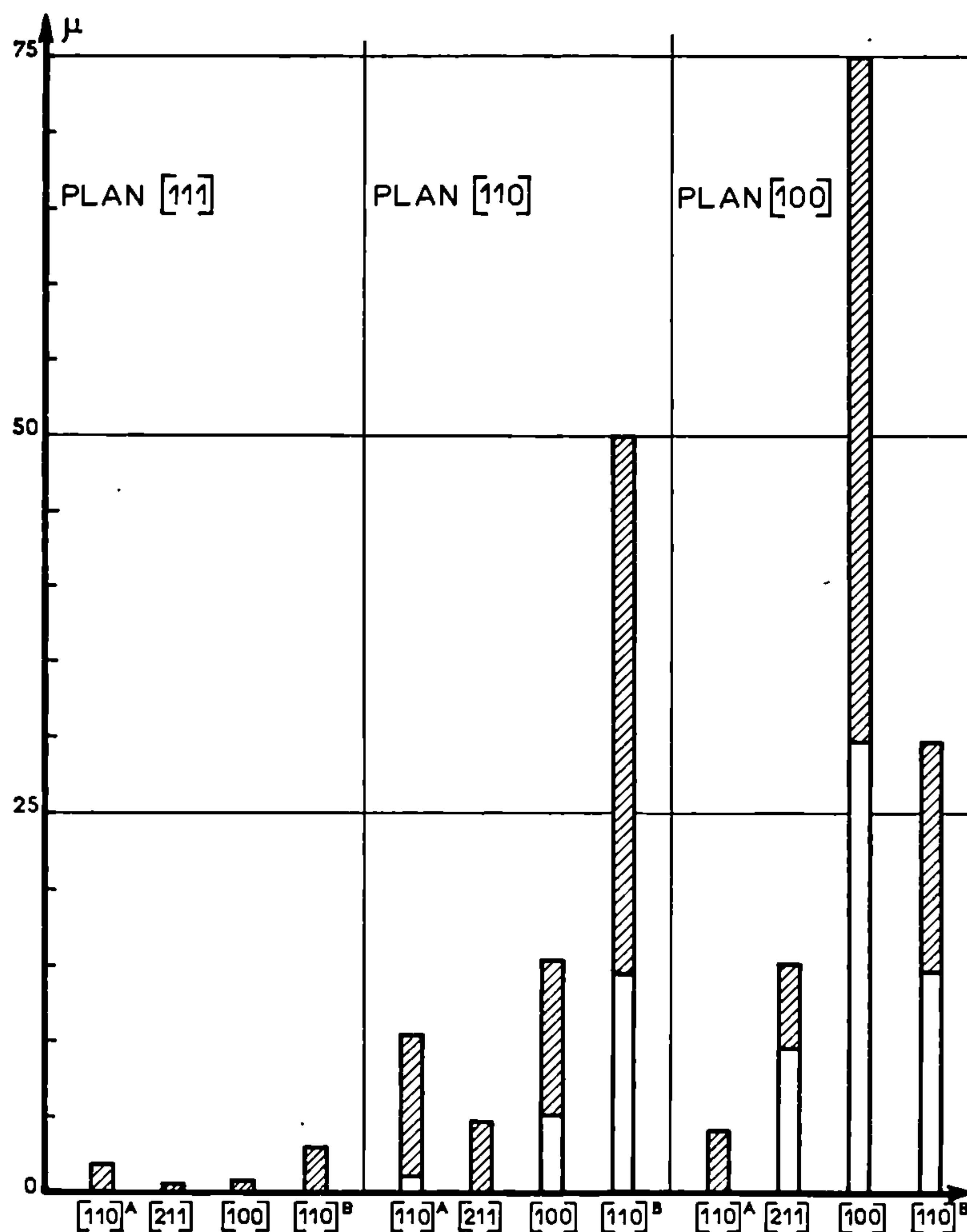
Étude de la croissance des dépôts électrolytiques de nickel sur les plans (100), (110) et (111) de monocristaux de nickel. On montre que la croissance épitaxique se poursuit sur une grande épaisseur lorsque les conditions d'électrolyse entraînent la formation d'un dépôt texturé dont l'axe est identique à celui perpendiculaire au plan du substrat cathodique monocristallin.

L'étude de la croissance des dépôts électrolytiques met en évidence deux phases successives dont l'importance est déterminée par le substrat cathodique et les conditions d'électrolyse. La première phase correspond à une croissance épitaxique du dépôt électrolytique. En particulier, si le substrat cathodique est monocristallin, le dépôt est monocristallin et de même orientation que celui-ci. Lors de la deuxième phase, le dépôt, totalement affranchi de l'influence du substrat cathodique, est polycristallin et possède le plus souvent une texture de fibre dont l'axe est imposé uniquement par les conditions d'électrolyse ([1]).

Les travaux effectués jusqu'ici sont consacrés à l'une ou l'autre de ces deux phases mais rarement à leurs relations ([2]). Nous nous proposons dans cette Note d'effectuer une étude conjointe des deux phases de croissance des dépôts électrolytiques; nous montrerons que la croissance épitaxique se poursuit sur une grande épaisseur lorsque les conditions d'électrolyse entraînent la formation d'un dépôt texturé dont l'axe est identique à celui perpendiculaire au plan du substrat cathodique monocristallin. Nous nous limiterons ici au cas des dépôts électrolytiques de nickel obtenus à partir d'une solution de type Watts (composition : 300 g/l, $NiSO_4$, 7 H_2O; 35 g/l, $NiCl_2$, 6 H_2O; 40 g/l, H_3BO_3).

En préparant des dépôts électrolytiques épais de nickel sur des substrats polis mécaniquement afin d'éviter tout phénomène d'épitaxie, nous avons montré, dans une Note précédente ([1]), que la formation des axes de texture dépend essentiellement du pH de l'électrolyte et de la tension cathodique. Grâce au diagramme établi, nous repérons les conditions optimales pour la formation d'un axe de texture déterminé; en particulier pour un électrolyte de pH égal à 4,5 et maintenu à 50°C, les tensions cathodiques de 700, 800, 900 et 1050 mV/E.C.S., entraînent respectivement la formation des axes de texture $[110]^A$, [211], [100] et $[110]^B$; les indices A et B concernent des dépôts de même axe de texture [110] obtenus à faible et à forte tension cathodique et qui se distinguent par leur morphologie et leur cristallogenèse ([3]). Nous avons alors étudié, en fonction de l'axe de texture imposé par les conditions d'électrolyse,

l'évolution de la croissance des dépôts électrolytiques de nickel sur les plans (100), (110) et (111) de monocristaux de nickel ([4]). Les monocristaux devant servir de substrat cathodique subissent un polissage électrolytique qui permet d'obtenir des surfaces planes, proches des plans d'indices



Évolution de l'épaisseur de croissance épitaxique des dépôts électrolytiques de nickel sur des substrats monocristallins (100), (110) et (111), en fonction de l'axe de texture imposé par les conditions d'électrolyse.

Tensions cathodiques imposées pour chaque axe de texture (rapportées à l'électrode au calomel saturé en chlorure de potassium) : 700 mV, $[110]^A$; 800 mV, [211]; 900 mV, [100]; 1050 mV, $[110]^B$.

Les zones hachurées correspondent à une croissance épitaxique avec apparition de figures de croissance.

choisis, sans introduire de nouveaux défauts cristallins. Les observations de répliques au microscope électronique nous permettent d'atteindre l'épaisseur du dépôt électrolytique à partir de laquelle la croissance cesse d'être épitaxique pour devenir polycristalline; les figures de croissance

qui apparaissent au cours de la phase épitaxique possèdent des relations de symétrie et d'orientation avec le substrat cathodique. L'apparition de la phase de croissance texturée est immédiatement reconnue par la formation de cristallites dont le faciès est caractéristique de l'axe de texture ([3]). Les épaisseurs trouvées dépendent de la perfection du monocristal; c'est pourquoi nous avons utilisé des monocristaux préparés par la même méthode (Bridgman); en outre, les expériences relatives à un plan déterminé ont toujours été effectuées sur le même monocristal.

La figure résume l'ensemble de nos résultats expérimentaux. On remarque que la croissance épitaxique sur le plan (111) est toujours très faible. En effet, les divers plans (h, k, l) imposés par les conditions d'électrolyse sont différents de celui du substrat monocristallin. Par contre, on observe que la croissance épitaxique sur le plan (110) est notablement favorisée lorsque les conditions d'électrolyse entraînent la formation d'un axe de texture $[110]^{B}$ à forte tension cathodique; la croissance épitaxique est cependant moindre dans le cas de l'axe de texture $[110]^{A}$ qui apparaît à faible tension cathodique. Ceci pourrait s'expliquer par des mécanismes de croissance différents; les dépôts d'axe de texture $[110]^{A}$ sont en effet engendrés par des groupements de plans de macle qui contrarieraient une croissance couche par couche. La figure met également en évidence une importante croissance épitaxique sur le plan (100) lorsque les conditions d'électrolyse imposent un axe de texture [100].

Nous décrivons par ailleurs ([5]) l'évolution des figures de croissance en fonction de l'épaisseur des dépôts électrolytiques de nickel, ainsi que leurs altérations par suite de la présence de certains composés organiques dans l'électrolyte.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

([1]) M. FROMENT, G. MAURIN et J. THÉVENIN, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1520.

([2]) K. R. LAWLESS, *Physics of thin Films*, 4, 1967, p. 191, édité par Academic Press, New York.

([3]) M. FROMENT et G. MAURIN, *J. Microscopie*, 7, 1968, p. 39.

([4]) J. THÉVENIN, *Thèse 3e cycle, Spécialité Cristallographie*, Paris, 1969.

([5]) M. FROMENT, G. MAURIN et J. THÉVENIN, *Métaux, Corrosion, Industrie* (à paraître).

(Groupe de Recherche n° 4 du C. N. R. S., Physique des Liquides et Électrochimie, associé à la Faculté des Sciences de Paris, 9, quai Saint-Bernard, 75-Paris, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Cristallographie des transformations de phases depuis le domaine γ des alliages* $UMo_{1,1}$ *en poids.* Note (*) de MM. **Gilbert Brun**, **Jacques Decours** et **Tasadduq Khan**, présentée par M. Georges Chaudron.

Nous avons étudié par microscopie et microdiffraction électroniques la cristallographie des différents processus de transformation de phases depuis le domaine γ des alliages UMo 1,1 % en poids.

Dans une Note précédente [1], nous avons décrit l'influence de la vitesse de refroidissement ainsi que celles de la taille du grain γ et de la teneur en carbone sur les mécanismes de transformation de phases de l'alliage $UMo_{1,1}$. Ce travail présente les résultats de microscopie électronique relatifs aux différents domaines de transformation par germination et croissance.

1. Transformations avec passage par le domaine $\beta + \gamma_R$:

$$\gamma_M \to \left\{ \begin{array}{l} \beta \to \alpha_E + \gamma_E \\ \quad\quad + \\ \gamma_R \to \alpha \ + \gamma_{R'}. \end{array} \right.$$

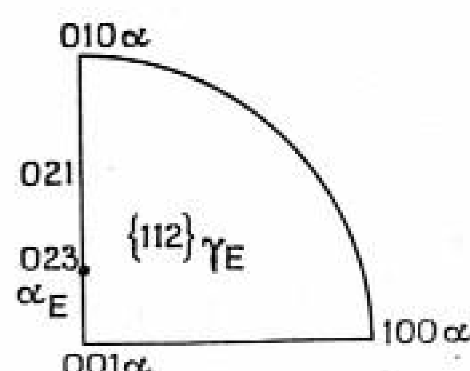
Lorsque l'alliage passe par le domaine $\beta + \gamma_R$, les résultats de microdiffraction montrent que la décomposition eutectoïde de la phase β de teneur voisine de 0,5 % en poids de molybdène engendre des phases en parfaite épitaxie : $\{023\}_{\alpha_E}//\{112\}_{\gamma_E}$ avec $[100]_{\alpha_E}//\langle 111\rangle_{\gamma_E}$. L'accolement de la phase α eutectoïde avec la lamelle de phase γ résiduelle est souvent proche de $\{021\}_{\alpha_E}//\{110\}_{\gamma_R}$ ou de $(001)_{\alpha_E}//\{110\}_{\gamma_R}$.

Les désorientations observées sont généralement comprises entre 5 et 10°, mais il arrive que la cohérence soit totalement perdue. Les relations d'orientation entre les cristallites α intralamellaires et la lamelle de phase enrichie à 3 % en poids de mobybdène sont à quelques degrés près celles de la transformation directe $\gamma_M \to \alpha_b + \gamma_R$.

2. Transformation directe $\gamma_M \to \alpha + \gamma_R$. — Lorsque l'alliage subit la transformation directe $\gamma_M \to \alpha + \gamma_R$, les résultats de microdiffraction montrent que la germination de la phase α se fait sur des plans équivalents de la phase mère. Plusieurs possibilités d'accolement entre les lamelles α et γ ont été mises en évidence : $\{021\}_\alpha$ ou $(001)_\alpha//\{110\}_\gamma$ avec dans les deux cas $[100]_\alpha//\langle 111\rangle_\gamma$ et plus rarement $\{023\}_\alpha//\{112\}_\gamma$. Ces accolements sont réalisés selon des plans réticulaires α et γ de densité et d'équidistance comparables et engendrent dans tous les cas les mêmes relations d'orientation entre les réseaux cristallographiques α et γ. La perte de cohérence observée, d'autant moins importante que la vitesse de refroidissement

est plus grande, est attribuée aux processus diffusionnels à longue distance qui prennent place lors de la croissance de la phase α. Enfin, l'orientation de la phase γ résiduelle est identique à l'intérieur d'un même ancien grain γ.





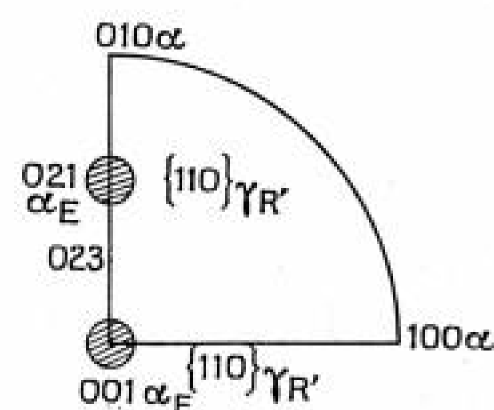
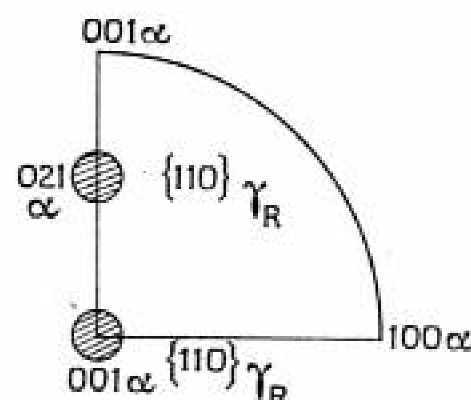


Fig. 1 *a*. Fig. 1 *b*. Fig. 1 *c*.

Fig. 1 *a*. — Décomposition eutectoïde $\beta \rightarrow \alpha_E + \gamma_E$.
Fig. 1 *b*. — Accolement $\alpha_E — \gamma_E$.
Fig. 1 *c*. — Accolements $\alpha_E — \gamma_{R'}$.





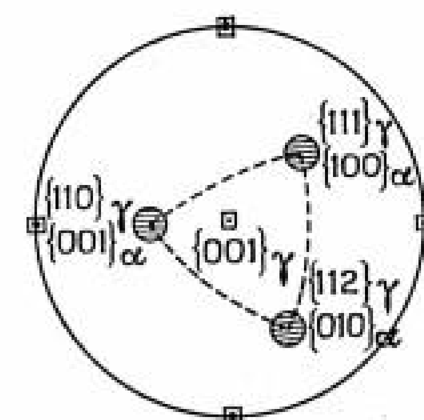


Fig. 1 *d*. Fig. 2 *a*. Fig. 2 *b*.

Fig. 1 *d*. — Précipitation intralamellaire $\gamma_R \rightarrow \alpha + \gamma_{R'}$.
Fig. 2 *a*. — Accolements $\alpha — \gamma_R$.
Fig. 2 *b*. — Évolution des relations d'orientations $\alpha — \gamma_{R'}$.

3. Transformation $\gamma_M \rightarrow \alpha_b + \gamma_R$. — La transformation directe $\gamma_M \rightarrow \alpha_b + \gamma_R$ engendre deux morphologies : une structure lamellaire intergranulaire γ analogue à celle de la transformation $\gamma_M \rightarrow \alpha + \gamma_R$ et une précipitation de plaquettes α_b sursaturées intragranulaires γ. Les résultats de microdiffraction montrent qu'il y a épitaxie presque toujours

parfaite entre les lamelles α et γ_R avec un accolement $\{021\}_\alpha$ ou $(001)_\alpha // \{110\}_\gamma$ et que l'orientation de la phase γ_R dans une colonie de lamelles est identique à celle de la phase γ_R intragranulaire ([2]). Les relations d'orientations entre les plaquettes α et la phase γ_R sont celles mises en évidence dans les alliages UMo_3 et $UMo_{1,5}$ subissant le même processus de transformation [([3]), ([4])]. Les faibles écarts (0 à 4°) entre les relations observées et les relations théoriques montrent que les processus de diffusion se font à courte distance. En résumé, les relations d'orientations théoriques $\alpha_b - \gamma_R$, $\alpha - \gamma_R$ et $\alpha - \gamma_{R'}$ sont les suivantes :

$$\{110\}_\gamma // (001)_\alpha, \quad \{112\}_\gamma // (010)_\alpha, \quad \{111\}_\gamma // (100)_\alpha.$$

4. Modèle de germination coopérative. — Les relations d'orientation observées dans les deux transformations $\gamma_M \rightarrow \alpha + \gamma_R$ et $\gamma_M \rightarrow \alpha_b + \gamma_R$ ne s'expliquent qu'en supposant une germination coopérative de la phase α. Le tableau ci-dessous résume les caractéristiques essentielles de cette germination et les relations d'orientations qui en découlent.

Relations de correspondance entre les réseaux cubique centré γ et orthorhombique α.

$\frac{1}{2}[111]_\gamma$	$[100]_\alpha$
$\frac{1}{2}[\bar{1}\bar{1}3]_\gamma$	$[010]_\alpha$
$[1\bar{1}0]_\gamma$	$[001]_\alpha$

Représentation matricielle.

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_\alpha = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} 3 & 3 & 2 \\ \bar{1} & \bar{1} & 2 \\ 2 & \bar{2} & 0 \end{pmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_\gamma$$

Représentation matricielle de la relation d'orientation.

Correspondance entre plans.

$$\begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_\alpha = m \begin{bmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{\bar{2}}{3} & \frac{\bar{2}}{3} & \frac{4}{3} \\ 1 & \bar{1} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix}_\gamma$$

Correspondance entre rangées.

$$\begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_\alpha = n \begin{bmatrix} \frac{2}{3} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} \\ \frac{\bar{1}}{4} & \frac{\bar{1}}{4} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & \frac{\bar{1}}{2} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u \\ v \\ w \end{bmatrix}_\gamma$$

Conclusion. — L'étude cristallographique a été conduite en utilisant l'hypothèse de la conservation de l'orientation cristallographique de la phase mère γ au cours des différentes transformations. Cette hypothèse a été vérifiée expérimentalement par le fait que, d'une part, dans la transformation $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_R$ l'orientation de la phase γ résiduelle est identique à l'intérieur d'un même grain γ et que, d'autre part, dans la transformation $\alpha \rightarrow \gamma_b + \gamma_R$, l'orientation de la phase γ à l'intérieur d'une colonie de lamelles intergranulaires γ est identique à l'orientation de la phase γ_R résiduelle intragranulaire γ. Cette dernière observation montre que, contrairement à certaines théories ([2]), la précipitation de lamelles α au niveau du joint γ n'est pas une précipitation du type discontinu. Les résultats de microdiffraction montrent que les épitaxies mises en évidence dans les deux transformations directes $\gamma \rightarrow \alpha$ conduisent (à la perte de cohérence près) à la même relation d'orientation entre les réseaux cubique

centré γ et orthorhombique α. Cette relation d'orientation, compatible avec un modèle de germination martensitique, laisse supposer que les transformations $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma_R$ et $\gamma \rightarrow \alpha_b + \gamma_R$ ne diffèrent que par leur processus de croissance.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

[1] J. Decours et G. Brun, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1179.

[2] F. Giraud-Héraud, J. Guillaumin et R. Sifferlen, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 40.

[3] G. Brun, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1965.

[4] F. Giraud-Héraud, J. Guillaumin et R. Sifferlen, *J. Nucl. Mat.*, 25, 1968, p. 16.

(*Département d'Études métallurgiques,*
Service de Recherches
métallurgiques appliquées,
Centre d'Études nucléaires de Saclay,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette,*
Essonne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Inclinaison des bandes de Piobert-Lüders dans la traction uniaxée de l'acier doux.* Note (*) de MM. **Jacques Gouzou** et **Adrien Magnée**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans un polycristal de fer ou d'acier doux sollicité en traction uniaxée, l'orientation des bandes de Piobert-Lüders est celle qui correspond au maximum de l'énergie élastique de distorsion par unité de longueur de la bande déformée plastiquement.

Il est bien connu que la déformation plastique macroscopique en traction uniaxée d'un polycristal de fer ou d'acier doux n'est pas homogène : cette déformation se produit d'abord dans une ou plusieurs régions bien localisées, ou bandes de Piobert-Lüders, qui s'étendent progressivement à toute l'éprouvette, et dont l'orientation est assez constante. L'idée que l'orientation de ces bandes est intimement liée au mécanisme de la déformation n'est pas nouvelle. Taylor [2] semble avoir été le premier à établir une relation entre le critère de plasticité et la loi de déformation. Jaoul [[3], [4]] a étudié les conditions de formation des bandes de Piobert en considérant qu'elles résultaient d'un phénomène d'instabilité limitée, dû à la rotation des grains au cours de la déformation. Bauwens [[5], [6]] a rattaché l'inclinaison de ces bandes au critère de von Mises et à la théorie d'activation d'Eyring.

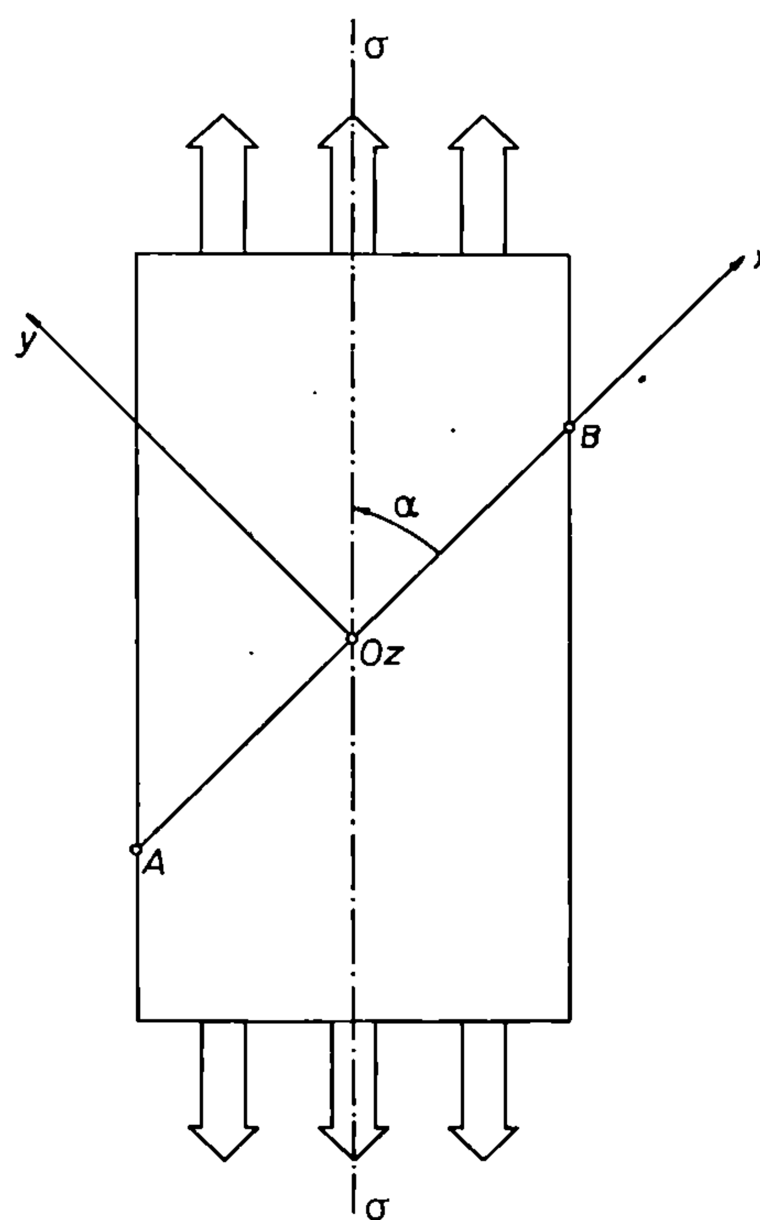
Dans ce qui suit, nous nous plaçons dans le cadre du critère de von Mises, c'est-à-dire que nous admettons que la formation d'une bande de Piobert demande une certaine quantité d'énergie, laquelle sera fournie par l'énergie élastique associée aux contraintes tangentielles dans le matériau ou énergie élastique de distorsion.

Nous considérons une éprouvette plate sollicitée en traction uniaxée (*fig.* 1), dans laquelle se développe une bande de Piobert faisant un angle α avec l'axe de traction. La tension σ appliquée à cette éprouvette donne lieu, dans le système d'axes $Oxyz$, à un système de contraintes qui se calcule facilement :

$$(1) \qquad \begin{cases} \sigma_x = \sigma\cos^2\alpha, \\ \sigma_y = \sigma\sin^2\alpha, \\ \tau_{xy} = \sigma\sin\alpha\cos\alpha, \\ \sigma_z = \tau_{zx} = \tau_{yz} = 0. \end{cases}$$

L'énergie élastique U emmagasinée dans une unité de volume de cette éprouvette vaut

$$(2) \qquad \mathrm{U} = \frac{\sigma^2}{2\mathrm{E}},$$



Système d'axes utilisé.

E étant le module d'Young. D'une manière générale, cette énergie comprend deux composantes :

$$U = U' + U'', \tag{3}$$

U′ étant associée aux contraintes normales, et U″ aux contraintes tangentielles. Avec le système d'axes adopté, on trouve immédiatement

$$U' = \frac{\sigma^2}{2E}(\sin^4\alpha + \cos^4\alpha - 2\nu\sin^2\alpha\cos^2\alpha), \tag{4}$$

$$U'' = \frac{(1+\nu)\sigma^2}{E}\sin^2\alpha\cos^2\alpha, \tag{5}$$

où ν représente le coefficient de Poisson. L'énergie U″ est nulle pour $\alpha = 0$ et $\alpha = 90°$, et maximale pour $\alpha = 45°$, mais la valeur de U″ ne sera pas le seul élément qui déterminera l'angle α. En effet, si l'éprouvette a une largeur unitaire, la longueur de la bande de Piobert, AB, est fonction de α :

$$AB = \frac{1}{\sin\alpha}. \tag{6}$$

On conçoit que l'énergie dépensée pour former la bande de Piobert sera directement proportionnelle à la longueur de cette bande. La bande de Piobert qui se formera ne sera donc pas celle correspondant au maximum de U″, mais celle correspondant au maximum de l'énergie disponible par

TABLEAU.

Orientation des bandes de Piobert, dans la traction uniaxée de l'acier doux.

Expérimentateurs.	Angle des bandes de Piobert et de la direction de traction (deg).	Observations.
Hall et Sylwestrowicz (1951)	$48 \pm 1,5$	Résultat cité par Jaoul ([4])
Plateau (1960)	50-51	Résultats non publiés, cités par Jaoul ([4])
Butler (1962)	52	Extrapolation à $\varepsilon_L = 0$ des résultats résumés par la figure 13 de ([7])
Theocaris et Koroneos (1963)	50	Fig. 2 *b* et 2 *c* de ([8])
Pomey, Grumbach et Crussard (1964)	50	Moyenne de mesures faites sur les figures 18, 21, 22 et 27 de ([9])

unité de longueur de la bande, c'est-à-dire correspondant au maximum du rapport U″/AB, autrement dit, au maximum de l'expression

$$\sin^3\alpha \cos^2\alpha. \quad (7)$$

On calcule facilement que ce maximum correspond à

$$\alpha = 50°46'. \quad (8)$$

Le tableau groupe différents résultats de mesures d'orientation des bandes de Piobert dans la traction uniaxée de l'acier doux. Ces résultats sont en bon accord avec la valeur de 50°46′ trouvée ci-dessus, et nous pouvons conclure que l'orientation des bandes de Piobert est bien celle qui correspond au maximum de l'énergie élastique de distorsion par unité de longueur de la bande déformée plastiquement.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

([1]) Recherches exécutées sous les auspices de l'I. R. S. I. A.

([2]) G. I. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc.*, 191 A, 1947, p. 441.
([3]) B. JAOUL, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 1180.
([4]) B. JAOUL, *J. Mech. Phys. Solids*, 9, 1961, p. 69.
([5]) J. C. BAUWENS, G. A. HOMES et R. PANKOWSKI, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 290.
([6]) J. C. BAUWENS, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 65, 1968, p. 355.
([7]) J. F. BUTLER, *J. Mech. Phys. Solids*, 10, 1962, p. 313.
([8]) P. S. THEOCARIS et F. KORONEOS, *Phil. Mag.*, 8, 1963, p. 1871.
([9]) G. POMEY, M. GRUMBACH et C. CRUSSARD, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 61, 1964, p. 243.

(Centre National de Recherches métallurgiques, Abbaye du Val-Benoît, Liège, Belgique.)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Phénomènes oscillatoires dépendant de la distance et transport actif dans les réactions de diffusion des membranes enzymatiques en régime stationnaire.* Note (*) de MM. **Eric Sélégny, Georges Broun** et **Daniel Thomas**, présentée par M. Georges Champetier.

Une description purement cinétique montre que le profil de distribution d'un substrat revêt une allure oscillatoire régulière ou amortie sous l'effet de plusieurs phénomènes de cinétiques différentes dont l'un au moins de caractères vectoriel. On traite l'exemple de la diffusion accompagnée de deux réactions, l'une d'apparition de premier ordre, l'autre de disparition d'ordre zéro et éventuellement d'un flux de convection. Un transport (actif) peut en résulter contre le gradient de concentration maintenue aux limites, avec dépense d'énergie. Cette étape est décisive pour établir les équivalences entre les différents langages mathématiques phénoménologiques et analogiques.

Depuis quelque temps, nous avons progressivement établi des équations *cinétiques* qui régissent les différents types de réactions des substrats qui diffusent à travers des membranes chargées d'enzymes, et étudié des régulations. Nous avons utilisé comme modèles expérimentaux des enzymes liées par covalence [(1), à (7)].

Par ailleurs, les phénomènes oscillatoires préoccupent les biologistes, les immunologistes (phénomène de Liesgang) et les physicochimistes des membranes.

Ces oscillations peuvent être *spatiales* ou évoluer avec le *temps* et résulter de très nombreux phénomènes simultanés : convection, diffusion, précipitation, réaction, chocs osmotiques, décharges électriques, etc. décrits dans de nombreux ouvrages ou articles.

Nous montrons ici, par un traitement *cinétique*, qu'il est possible de prévoir de tels phénomènes dans les systèmes enzymatiques, par exemple en membrane ou en gel.

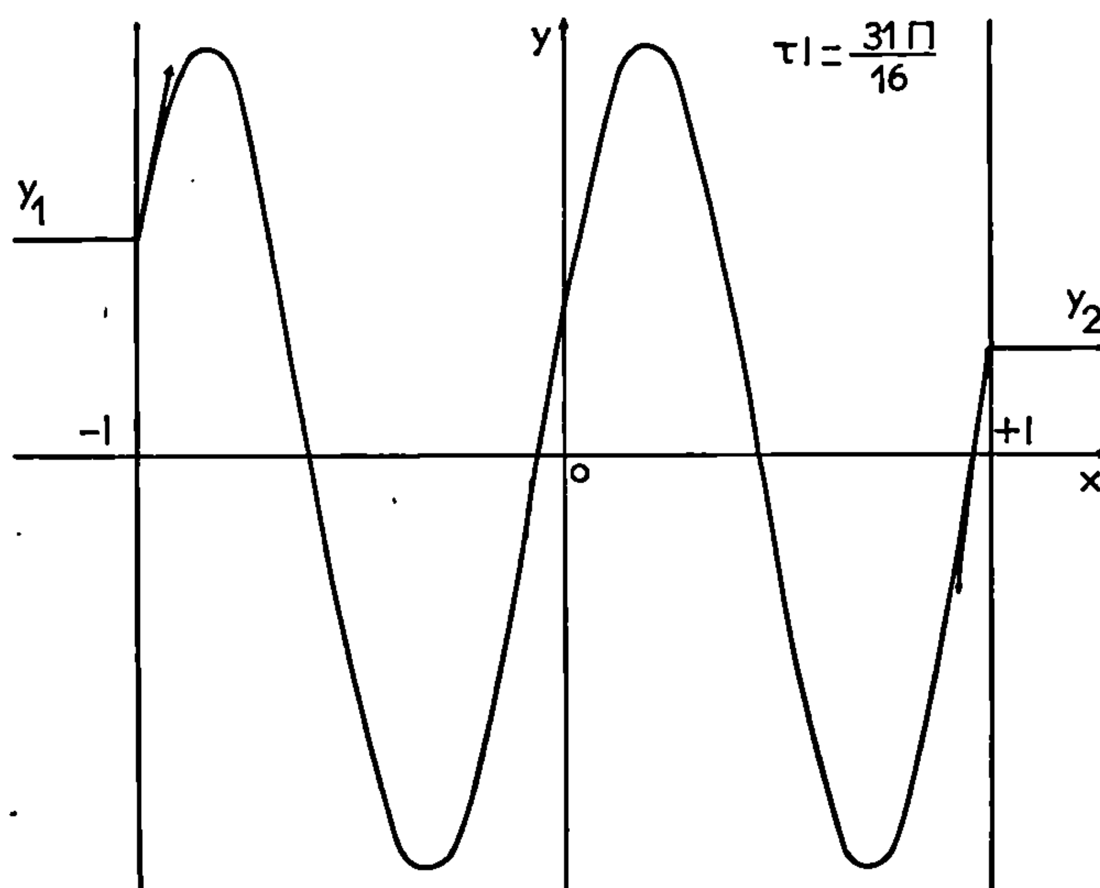
Dans nos milieux non agités, suffisamment homogènes en sites enzymatiques et en « chemins de diffusion », à l'abri de mouvements de convection (statistiquement) désordonnées, nos précédents calculs et vérifications ont prouvé que *les paramètres locaux permettent l'écriture d'équations différentielles qui, une fois intégrées, décrivent bien les observations macroscopiques de flux de substrats, de produits ou de phénomènes.*

Pour aboutir à des solutions qui décrivent des allures oscillatoires de profils de concentrations, on peut écrire des *équations différentielles* résultant par *exemple* de la diffusion d'un substrat (donc sous gradient vectoriel), *objet simultanément de deux sollicitations* comme deux réactions de cinétiques adéquates (quantités locales scalaires).

Pour rester dans la ligne de nos précédents traitements prenons des réactions enzymatiques du type michaelien.

1. PRODUCTION D'OSCILLATIONS. — Dans une « membrane » d'épaisseur $e = 2l$ séparant deux compartiments (1 et 2) contenant du substrat aux concentrations fixes S_1 et S_2 se produisent deux réactions :

1° *Apparition de* S avec « effet coopératif » autocatalytique ([6]), caractérisable globalement par $A + S \rightarrow 2S + \varepsilon$.



Profil oscillatoire calculé par l'équation (5) pour $\tau l = 31\pi/16$ et $y_1 = 2y_2$.
Rappelons que $y = S - S_0$ et x est la distance à l'origine.

2° *Disparition de* S d'ordre zéro (connu pour $S \gg K_m$, où K_m = constante de Michaelis). Alors

(1) $$\frac{dS}{dt} = k_1 S - k_2.$$

3° Admettons en outre *une diffusion* dans la direction x (de 1 vers 2), selon la loi de Fick; soient $\overline{D}_x$ le coefficient de diffusion effectif et $S_0 = k_2/k_1$ (pour S_0 on a $dS/dt = 0$). Posons $y = S - S_0$ d'une part et définissons $\tau^2 = k_1/\overline{D}_x$. On aura en *régime stationnaire* :

(2) $$\overline{D}_x \frac{d^2S}{dx^2} + k_1 S - k_2 = 0$$

ou, puisque les dérivées secondes de S et de y par rapport à x sont égales :

(3) $$\frac{d^2y}{dx^2} + \tau^2 y = 0.$$

La solution est de la forme

(4) $$y = A_1(\cos \tau x) + B_1(\sin \tau x).$$

Aux limites $x = -l \rightarrow y = y_1$ et $x = +l \rightarrow y = y_2$ les termes en sinus sont de signes opposés : A_I s'obtient par $(y_1 + y_2)$ et B_I par $(y_1 - y_2)$, ce qui donne pour la fonction y :

$$y = \frac{y_1 + y_2}{2(\cos\tau l)}(\cos\tau x) - \frac{y_1 - y_2}{2(\sin\tau l)}(\sin\tau x) \tag{5}$$

si $y_1 = y_2$, le système est *symétrique* et l'équation (5) se simplifie.

La figure montre un *profil stable* calculé de ce genre ($\tau l = 31\pi/16$, $y_1 = 2y_2$).

2. OSCILLATIONS AMORTIES. — Ajoutons aux phénomènes précédents par exemple un *flux de solvant* de vitesse v constante, selon la direction x. L'équation (2) devient

$$\bar{D}_x \frac{d^2 S}{dx^2} - v\frac{dS}{dx} + k_1 S - k_2 = 0. \tag{6}$$

Avec les symboles précédents et en introduisant $\xi = 1/2\sqrt{4\tau^2 - v^2}$, la solution sera de la forme

$$y = e^{\frac{vx}{2}}(A_{II}\cos\xi x + B_{II}\sin\xi x), \tag{7}$$

avec

$$A_{II} = \frac{y_1 e^{\frac{vl}{2}} - y_2 e^{-\frac{vl}{2}}}{\cos\xi l} \quad \text{et} \quad B_{II} = \frac{y_2 e^{-\frac{vl}{2}} - y_1 e^{\frac{vl}{2}}}{\sin\xi l}, \tag{8}$$

aussi $e^{vx/2}$ *sera le facteur d'amortissement.*

3. CES OSCILLATIONS PEUVENT PRODUIRE UN TRANSPORT (DIT ACTIF) CONTRE LE GRADIENT DE CONCENTRATION, AVEC DÉPENSE D'ÉNERGIE. — Reprenons le système I plus simple, sans amortissement.

Comme d'habitude, les flux entrant J_1 et sortant J_2 sont calculables grâce aux limites. Par exemple :

$$J_1 = -\bar{D}_x\left(\frac{dy}{dx}\right)_1 = \frac{\bar{D}_x}{2}\left[(y_1 - y_2)\frac{\tau}{\operatorname{tg}\tau l} - (y_1 + y_2)\tau(\operatorname{tg}\tau l)\right]. \tag{9}$$

J_2 *est négatif* pour $y_1 > y_2$ si $(\operatorname{tg}\tau l) < 0$. Pour que J_1 *soit également négatif*, on trouve la condition

$$(\operatorname{tg}\tau l) < \frac{y_1 - y_2}{y_1 + y_2}\frac{1}{\operatorname{tg}\tau l}. \tag{10}$$

CONCLUSIONS. — 1° Des systèmes bienzymatiques (7) sont adaptables pour les démonstrations expérimentales.

2° On peut produire ces oscillations aussi par d'autres combinaisons, grâce à des phénomènes cités en introduction.

3° Ces équations peuvent se combiner avec un traitement thermodynamique des systèmes dynamiques.

4° Des oscillations non stabilisées peuvent conduire à des oscillations dans le temps.

5° Des traitements mathématiques classiques en optique, en électricité ou en atomistique peuvent s'identifier à nos équations, ce qui conduit à une synthèse de langage remarquable.

6° Ce traitement a été obtenu *parallèlement* et indépendamment de celui de Prigogine et coll (9) qui vient de paraître. Leur article renforce l'intérêt biologique de nos modèles. Nos moyens expérimentaux peuvent illustrer l'ensemble.

7° Les Professeurs T. Teorell (Upsalla) et Morel (Collège de France) nous ont aidés par leurs fructueuses dicussions et suggestions.

8° Ce travail s'inscrit dans le cadre du contrat D. G. R. S. T. n° 6901-730 sur les membranes enzymatiques.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) E. Sélégny, S. Avrameas, G. Broun et D. Thomas, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1431.

(2) E. Sélégny, G. Broun, J. Geffroy et D. Thomas, *J. Chim. Phys.*, 66, 1969, p. 391.

(3) E. Sélégny, G. Broun, S. Avrameas et D. Thomas, *Biochimica et Biophysica Acta*, 185, 1969, p. 260-262.

(4) G. Broun, E. Sélégny, D. Thomas et B. Delpech, *Coll. intern. de la F.E.B.S.*, Madrid, avril 1969, Preprint n° 1161, p. 356 (et *F.E.B.S.-Letters*).

(5) E. Selegny, G. Broun et D. Thomas, *Comptes rendus*, 269, série D, 1969, p. 1330.

(6) G. Broun, E. Sélégny et D. Thomas, 3rd *Int. Biophys. Congress of IUPAB*, Cambridge Mass. U.S.A., septembre 1969, I.M. 6, p. 82.

(7) G. Broun, E. Sélégny et D. Thomas, *Enzymatical membranes : sequence of two enzymes* (à paraître).

(8) Prigogine, Lefever, Goldbeter et Meschkowitz-Kaufman, *Nature*, 223, 1969, p. 913.

(*Laboratoires de Chimie macromoléculaire*
de la Faculté des Sciences de Rouen
76-*Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime*
et *de Biochimie médicale*
de l'Hôpital Charles Nicolle,
76-*Rouen, Seine-Maritime.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude radiocristallographique des composés* CuCl, C_6H_5CN *et* CuBr, C_6H_5CN. Note (*) de MM. **Maurice J. Bernard** et **Michel Massaux**, présentée par M. Jean Wyart.

On décrit les composés cristallisés de formule CuCl, C_6H_5CN et CuBr, C_6H_5CN. On donne le système cristallin, les paramètres, le groupe spatial et les raies de diffraction X du composé étudié.

Après avoir étudié la structure des composés CuCl, CH_3CN [(1), (2)] et CuBr, CH_3CN (3), nous avons essayé de préparer des composés analogues à partir d'un nitrile aromatique; pour cela, nous avons choisi le benzonitrile, C_6H_5CN.

1. Préparation des cristaux. — Il faut d'abord purifier soigneusement l'halogénure cuivreux et, en particulier, éliminer l'halogénure cuivrique présent. Dans ce but, on a utilisé la méthode indiquée dans *Inorganic Syntheses* (4).

On réalise ensuite, à la température ambiante, une solution de CuCl ou CuBr dans le benzonitrile; cette solution reste incolore et parfaitement limpide si l'on évite de la mettre en présence d'oxygène. Sinon, elle devient rapidement brune, comme dans le cas de l'acétonitrile. Nous avons toujours opéré sous azote sec.

La cristallisation est obtenue par évaporation lente de cette solution saturée. On crée, dans l'enceinte, une circulation d'azote et on observe un dépôt de cristaux, qui se présentent, avec CuCl comme avec CuBr, sous forme d'aiguilles très allongées, d'apparence prismatique, et qui comportent des faces très brillantes parallèles à l'axe d'allongement. Isolés de la solution mère, ces cristaux sont transparents et incolores. Ils ne paraissent pas présenter de clivages nets. Laissés à l'air, ils verdissent rapidement et se décomposent en quelques heures; maintenus sous azote sec, ils se décomposent lentement par perte de benzonitrile. Leur conservation nécessite de saturer l'azote en benzonitrile.

2. Composition. — L'étude de la composition chimique des cristaux a été conduite de la façon suivante :

a. Nous avons dosé nous-mêmes les éléments minéraux Cu, Cl et Br : le premier par le cupferron, les seconds par le nitrate d'argent. Nous avons obtenu les résultats suivants (en face desquels figurent les pour-

centages théoriques calculés en supposant la formule CuCl, C_6H_5CN ou CuBr, C_6H_5CN)

	% expérimental.	% théorique.
Cu	31,0	31,44
Cl	17,2	17,54
Cu	25,5	25,77
Br	32,3	32,41

b. Le dosage des éléments organiques C, H, N a été effectué par le Service central de Microanalyse du Centre National de la Recherche Scientifique, à Thiais. Les résultats obtenus sont les suivants (là encore, les pourcentages théoriques ont été calculés à partir de la formule CuCl, C_6H_5CN ou CuBr, C_6H_5CN) :

		% expérimental.	% théorique.
Composé chloré.	C	41,5	41,6
	H	2,35	2,49
	N	6,90	6,93
Composé bromé.	C	34,0	34,1
	H	2,10	2,04
	N	5,50	5,68

c. Nous avons suivi la décomposition des cristaux, sous azote, à la thermobalance. Le départ du benzonitrile commence vers 180°C, et son élimination est complète à 300°C; la perte de poids observée correspond au départ d'une mole de benzonitrile par mole de composé; l'examen radiocristallographique du résidu montre qu'il s'agit de CuCl ou de CuBr.

Cet ensemble de résultats nous a conduits à proposer pour les cristaux obtenus la formule chimique CuCl, C_6H_5CN ou CuBr, C_6H_5CN.

3. Étude radiocristallographique. — Nous avons utilisé la méthode du cristal oscillant, la méthode de Weissenberg et la méthode des poudres, par voie photographique ou par enregistrement diffractométrique. Dans tous les cas, l'échantillon étudié est conservé sous azote saturé en benzonitrile, scellé dans un tube de verre de Lindemann pour les méthodes photographiques, placé dans une enceinte maintenue en légère surpression pour éviter toute entrée d'air dans l'étude au moyen du diffractomètre.

Les clichés de cristal oscillant et de Weissenberg ont été réalisés, en particulier, en prenant pour axe de rotation du cristal la direction d'allongement des aiguilles; avec la longueur d'onde K_α du cuivre, la méthode de Weissenberg permet d'analyser, outre la strate équatoriale, les strates 1 et 2, en équi-inclinaison. Cette étude a permis de constater que les cristaux de CuCl, C_6H_5CN et CuBr, C_6H_5CN présentent de grandes ressemblances; ils appartiennent tous deux au système monoclinique, et leurs paramètres sont voisins.

Les enregistrements photographiques, obtenus au moyen d'une chambre de Straumanis de 360,0 mm de circonférence, et les enregistrements diffractométriques, tous réalisés avec la longueur d'onde Cu K_α, ont pu être indexés; un affinement par la méthode des moindres carrés a donné, pour les paramètres, les résultats suivants :

CuCl, C_6H_5CN.	CuBr, C_6H_5CN.
$a = 3,884 \pm 0,005$ Å	$a = 4,005 \pm 0,005$ Å
$b = 17,51 \pm 0,02$ Å	$b = 17,80 \pm 0,02$ Å
$c = 10,84 \pm 0,01$ Å	$c = 10,84 \pm 0,01$ Å
$\beta = 96°58' \pm 6'$	$\beta = 96°54' \pm 6'$
$V = 732 \pm 4$ Å^3	$V = 767 \pm 4$ Å^3

Le tableau, dans lequel figurent les 20 premières distances réticulaires observées et calculées, ainsi que les intensités relatives observées, montre la parenté des structures cristallines de ces deux composés.

TABLEAU.

CuCl, C_6H_5CN.				CuBr, C_6H_5CN.			
h k l.	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	$100 \frac{I}{I_{max}}$.	*h k l.*	d_{obs} (Å).	d_{calc} (Å).	$\frac{I}{I_{max}}$.
0 1 1	9,167	9,166	23	0 1 1	9,205	9,202	92
0 2 0	8,750	8,756	25	0 2 0	8,895	8,900	51
0 2 1	6,794	6,791	2	—	—	—	—
0 0 2	5,380	5,379	3	0 0 2	5,381	5,379	10
0 3 1	5,127	5,131	100	0 3 1	5,193	5,195	54
0 2 2	4,581	4,583	1	0 2 2	4,604	4,601	8
0 4 0	4,379	4,378	3	0 4 0	4,449	4,450	70
0 4 1	4,055	4,055	21	0 4 1	4,114	4,112	49
0 3 2	3,955	3,956	2,5	—	—	—	—
0 1 3	3,512	3,513	2	—	—	—	—
1 0 1	3,495	3,497	2	1 0 1	3,578	3,581	2
—	—	—	—	$\bar{1}$ 2 1	3,545	3,549	100
0 4 2	3,396	3,395	1	0 4 2	3,427	3,428	1
0 5 1	3,331	3,330	2	0 5 1	3,381	3,381	65
—	—	—	—	0 5 2	2,968	2,968	88
0 6 0	2,918	2,919	80	0 6 0		2,967	
1 1 2	2,926	2,926		—	—	—	—
1 2 2	2,811	2,811	2,5	1 2 2	2,859	2,861	6
0 6 2	2,567	2,565	5	0 6 2	2,600	2,598	19
0 5 3	2,506	2,506	8	0 5 3	2,524	2,525	23
0 7 1	2,434	2,436	3	0 7 1	2,475	2,474	13
—	—	—	—	0 7 2	2,300	2,299	77
0 4 4	2,289	2,291	1	0 4 4		2,301	
0 6 3	2,263	2,264	29	—	—	—	—
0 8 0	2,188	2,189	6	0 8 0	2,222	2,225	5

L'étude des extinctions systématiques confirme d'ailleurs ce résultat, car on aboutit aux mêmes conclusions pour CuCl, C_6H_5CN et CuBr, C_6H_5CN :

Les réflexions $h0l$ sont éteintes pour $h + l$ impair.

Les réflexions $0k0$ sont éteintes pour k impair.

On en déduit sans ambiguïté le groupe spatial, $P\,2_1/n$.

La densité des cristaux a été déterminée par la méthode du pycnomètre. On a obtenu : $d_{exp} = 1,81 \pm 0,05$ pour CuCl, C_6H_5CN, et $2,10 \pm 0,05$ pour CuBr, C_6H_5CN.

Ces valeurs correspondent à la présence de 4 unités formulaires par maille. Les densités calculées d_x sont respectivement 1,834 et 2,134.

Nous avons entrepris la détermination de la structure de ces deux composés, afin de la comparer à celle de CuCl, CH_3CN [2].

(*) Séance du 17 novembre 1969.

[1] M. J. Bernard et M. Massaux, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1936.

[2] M. Massaux, M. J. Bernard et M. T. Le Bihan, *Bull. Soc. franç. Minér.-Crist.* 92, 1969, p. 118.

[3] M. J. Bernard et M. Massaux, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1041.

[4] *Inorganic Syntheses*, II, Mc Graw Hill, 1946, p. 1.

(*Laboratoire de Thermodynamique,*
Faculté des Sciences,
34, avenue Carnot,
34-Clermont-Ferrand,
Puy-de-Dôme.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Étude de* FeP *par spectrométrie Mössbauer. Effet du manganèse sur le point de Néel.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Sénateur, Alain Roger, Robert Fruchart** et **Jean Chappert**, présentée par M. Georges Chaudron.

Une étude récente de la solution solide FeP-MnP a permis d'approcher de façon progressive les propriétés magnétiques de FeP, à propos desquelles des résultats très discordants ont été publiés [(1) à (4)]. La susceptibilité magnétique de FeP est inférieure à 5.10^{-6} u. é. m. C. G. S. dans tout l'intervalle de température 1,6-250°K, ce qui pouvait être attribué au paramagnétisme de Pauli. Le moment magnétique porté par le fer serait pratiquement nul. Les mesures de chaleur spécifique aux basses températures ne sont pas en désaccord avec cette hypothèse (5).

L'étude par spectrométrie Mössbauer de FeP et des solutions solides FeP-MnP était susceptible d'apporter des renseignements complémentaires, en particulier sur les variations du champ interne au niveau du fer. L'appareil de spectrométrie Mössbauer comporte une source de ^{57}Co dans le palladium, placée sur un vibreur à déplacement parabolique. Les spectres sont enregistrés sur un analyseur à 400 canaux. L'étalonnage de l'échelle des vitesses et le contrôle de la linéarité sont effectués au moyen de fer très pur, obtenu par zone fondue.

Les résultats obtenus peuvent se résumer de la manière suivante :

— Aux températures supérieures à 125°K (*fig.* 1), il n'existe pas d'ordre magnétique. Les spectres Mössbauer se composent d'un doublet symétrique bien résolu, caractéristique de l'existence d'un seul site de fer soumis à un gradient de champ électrique. L'environnement local du fer est constitué par un octaèdre de phosphore très déformé, ce qui est compatible avec les spectres obtenus :

$$\text{FeP } 298^\circ, \qquad \Delta_{eq} = 0,65 \text{ mm/s}, \qquad \delta = 0,33 \text{ mm/s},$$

résultats en très bon accord avec ceux de Gérard (6) et Bailey (7).

— Aux températures inférieures à 125°K, les pics s'élargissent et à 90°K, le spectre se compose d'une raie dissymétrique très large. Les spectres obtenus à 4,2 et 1,5°K présentent un élargissement analogue. Bailey attribue ce phénomène à l'existence de deux types d'atomes de fer à cette température, hypothèse qu'il n'a pu confirmer par analyse magnétique ou cristallographique. Nous avons établi que cet élargissement est dû à un ordre magnétique.

Des mesures magnétiques effectuées sur la solution solide MnP-FeP permettent de suivre l'évolution du point de Néel, qui passe par un minimum pour un taux de substitution de 90 % en fer (*fig.* 2). Le point de Néel de FeP, déterminé à partir des spectres Mössbauer est en excellent accord avec les mesures magnétiques. Plusieurs déterminations, effectuées

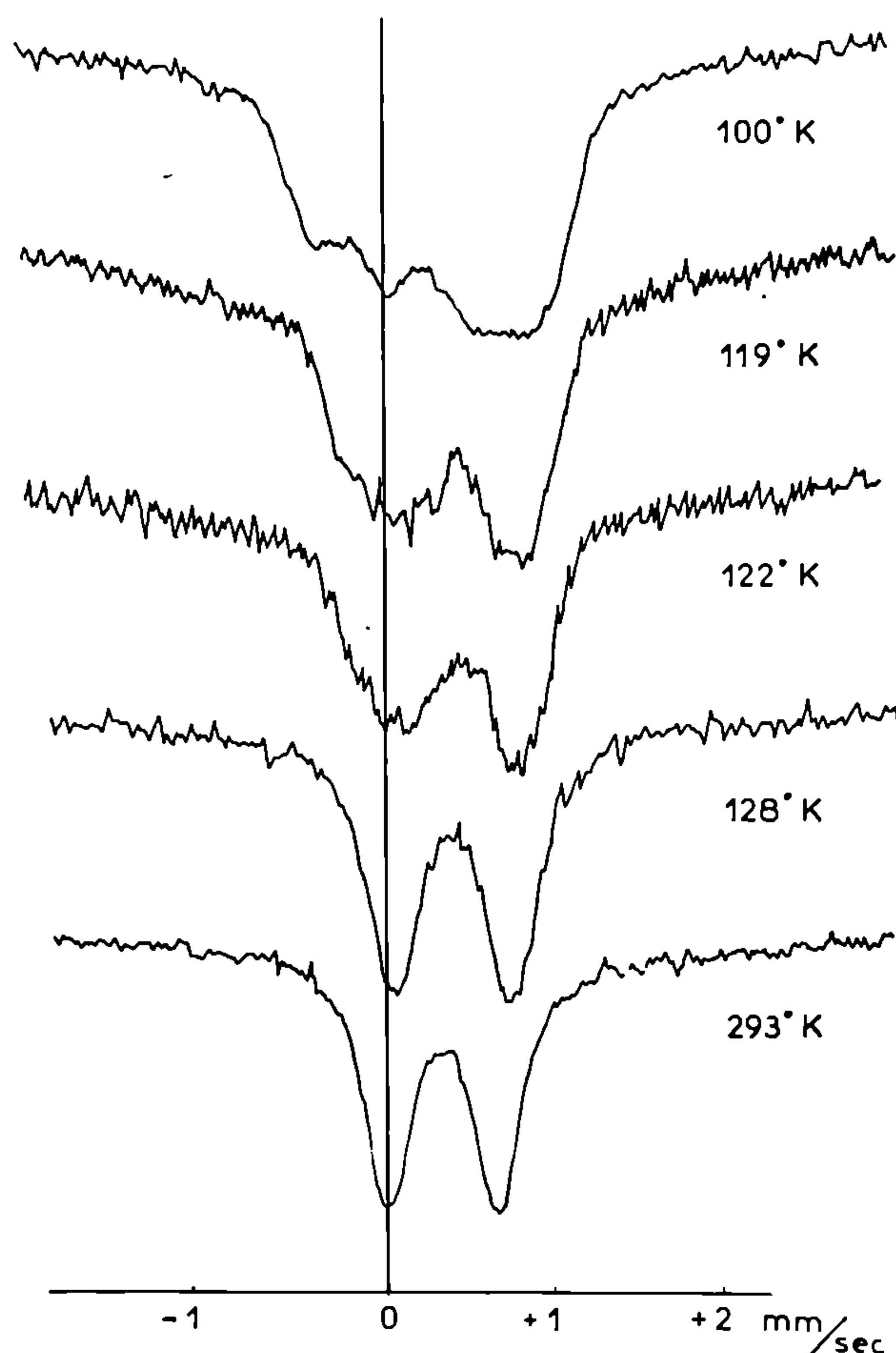


Fig. 1.

sur des échantillons différents, conduisent au même résultat : le point de Néel de FeP se situe à 126°K.

Il est exclu de proposer une décomposition valable des spectres Mössbauer de FeP dans l'état antiferromagnétique et le champ interne peut difficilement être estimé, mais, compte tenu de son ordre de grandeur déduit de l'élargissement, le moment magnétique porté par le fer pourrait être de l'ordre de 0,1 μ_B. Les spectres de diffraction neutronique sont en accord avec ces résultats ([8]).

D'autre part, le moment magnétique du fer reste faible dans toute la solution solide : le spectre Mössbauer du composé $Mn_{0,8}Fe_{0,2}P$ est très mal défini, mais il montre à 90°K un élargissement du même ordre de grandeur que celui de FeP. La continuité des propriétés antiferromagné-

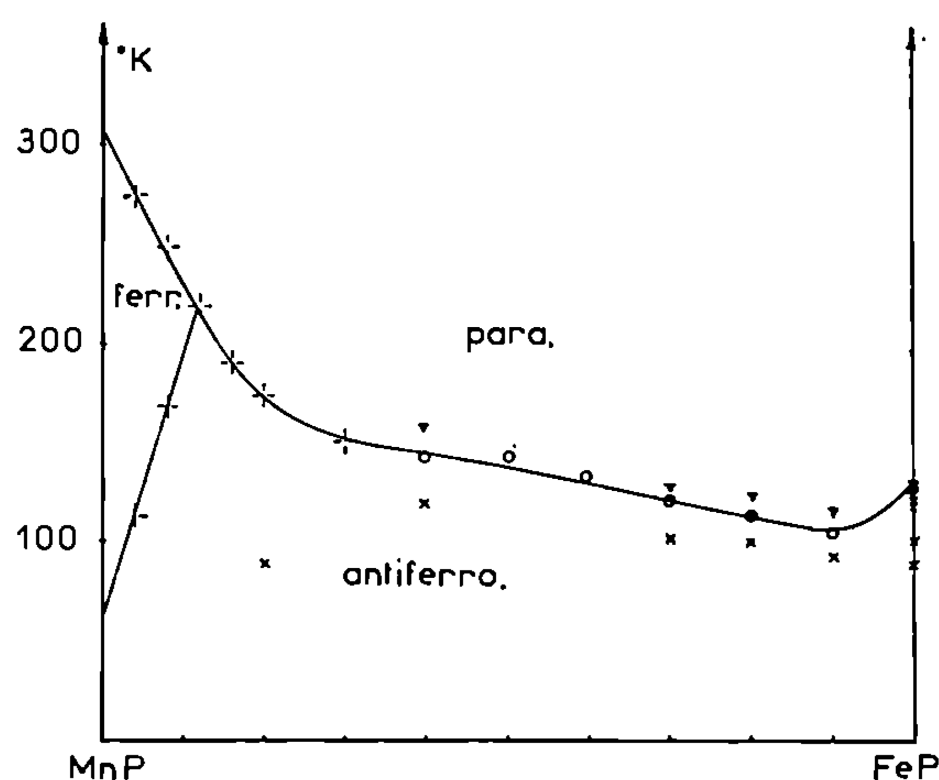


Fig. 2.

○ présente étude } mesures magnétiques;
-¦- première étude }
▽ paramagnétisme } Mössbauer.
× antiferromagnétisme }

tiques de la solution solide MnP-FeP laisse penser que la structure magnétique de FeP pourrait être identique à la structure hélimagnétique de MnP, ou s'en déduire par une évolution progressive.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) B. F. Stein et R. H. Walmsley, *Phys. Rev.*, 148, n° 2, 1966.
(2) A. J. P. Meyer et M. C. Cadeville, *J. Phys. Soc. Japan*, Sup. B, 223, 1962.
(3) Shu Chiba, *J. Th. Phys. Soc. Japan*, 15, n° 4, 1960.
(4) A. Roger et R. Fruchart, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 508.
(5) J. Bonnerot, R. Fruchart et A. Roger, *Phys. Letters*, 26 A, 1968, p. 11.
(6) A. Gérard, *Bull. Soc. Belge Phys.*, Section V, n° 1, 1966, p. 43.
(7) R. Bailey et J. F. Duncan, *Inorg. Chem.*, 6, n° 8, 1967, p. 144.
(8) Goodenough, Communication privée, mars 1969.

(J.-P.S., A.R. et R.F. : *Centre d'Études de Chimie Métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne*;

J.C. : *Centre d'Études Nucléaires de Grenoble, avenue des Martyrs, 38-Grenoble, Isère.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Mise en évidence du polymorphisme de* $AlAsO_4$ *au cours de la thermolyse de mansfieldite stœchiométrique,* $AlAsO_4 . 2 H_2O$ *et non stœchiométrique,* $Al_{1-x}H_{3x}AsO_4 . 2 H_2O$. Note (*) de MM. **Michel Ronis** et **Ferdinand d'Yvoire**, présentée par M. Georges Chaudron.

Préparation de mansfieldite de composition $Al_{1-x}H_{3x}AsO_4 . 2 H_2O$ avec $0 \leq x \leq 0,05$. Les variations de x s'accompagnent de faibles modifications des paramètres cristallographiques. Quatre formes cristallines de $AlAsO_4$ apparaissent au cours de la thermolyse : une variété A, susceptible de redonner la mansfieldite par réhydratation, et trois formes respectivement isotypes de SiO_2 tridymite, cristobalite et quartz de basse température. $AlAsO_4$-cristobalite cristallise dans le système orthorhombique : $a = 7,16$, $b = 7,15$, $c = 7,11$ Å.

Dans une Note précédente [1], nous avons montré que la scorodite, arséniate de fer dont la composition théorique est $FeAsO_4 . 2 H_2O$ peut présenter des écarts à la stœchiométrie selon la formule $Fe_{1-x}H_{3x}AsO_4 . 2 H_2O$. La cristallisation de la mansfieldite, arséniate d'aluminium isotype de la scorodite, donne lieu à des phénomènes analogues; selon le mode opératoire utilisé pour la préparer [2], on obtient des produits dont le rapport molaire R = Al/As est compris entre 0,95 et 1. Comme dans le cas de la scorodite, les variations de composition s'accompagnent de faibles variations des paramètres de la maille orthorhombique (tableau I).

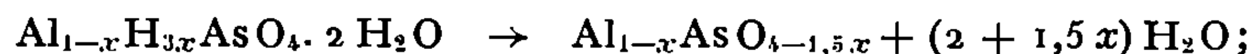
TABLEAU I.

R	1,00.	0,95.
a (Å)	$10,08_1$	$10,08_1$
b (Å)	$9,79_4$	$9,81_7$
c (Å)	$8,78_7$	$8,79_6$
V (Å^3)	867,7	870,5

Le dosage de l'eau éliminée au cours de la thermolyse donne des résultats en bon accord avec la formule $Al_{1-x}H_{3x}AsO_4 . 2 H_2O$.

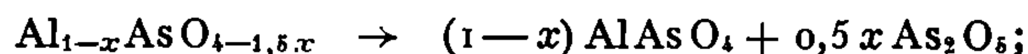
L'évolution thermique des diverses préparations de mansfieldite a lieu en plusieurs étapes (cristaux de taille inférieure à 5 μ, disposés en couche de 1 mm d'épaisseur, chauffés à 150°C/h en courant d'air sec) :

a. l'élimination de l'eau, rapide entre 90 et 200°C, n'est complète que vers 450°C :



$$Al_{1-x}H_{3x}AsO_4 . 2 H_2O \rightarrow Al_{1-x}AsO_{4-1,5x} + (2 + 1,5x) H_2O;$$

b. lorsqu'on part de mansfieldite non stœchiométrique, on observe, entre 650 et 850°C une deuxième perte de masse qui correspond à un départ d'anhydride arsénique :

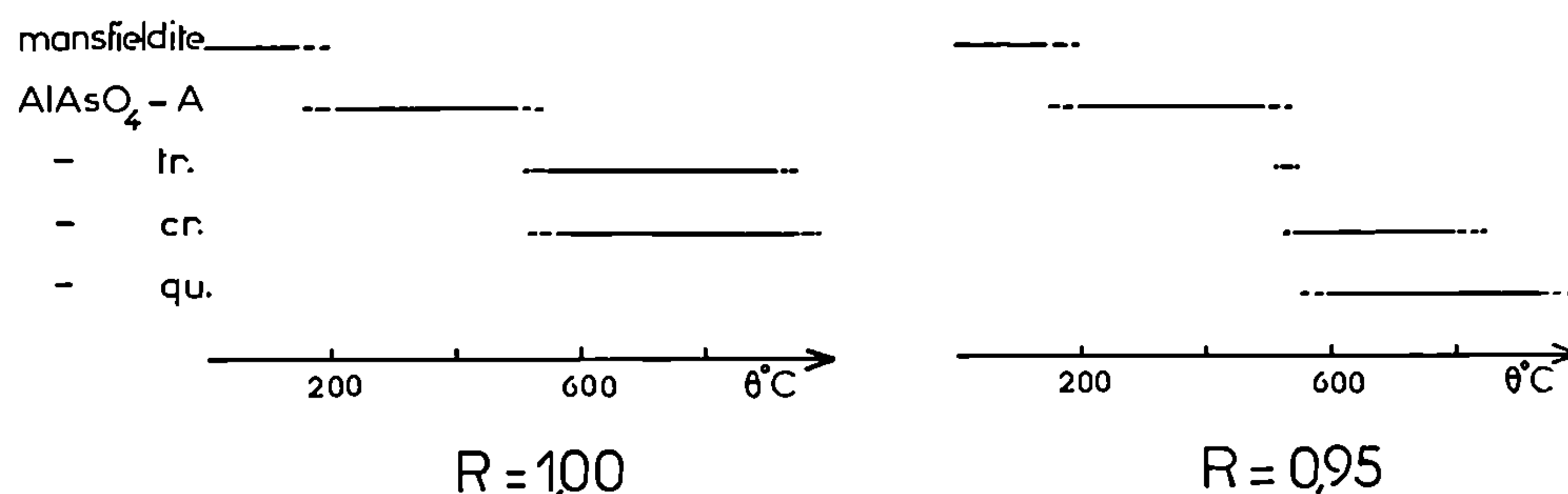


$$Al_{1-x}AsO_{4-1,5x} \rightarrow (1-x) AlAsO_4 + 0,5x As_2O_5;$$

c. au-dessus de 950°C, $AlAsO_4$ subit une décomposition qui conduit à l'oxyde Al_2O_3, sans qu'on puisse déceler la formation de phases cristallines intermédiaires.

Les analyses radiocristallographiques de produits trempés à diverses températures mettent en évidence quatre variétés polymorphiques de

$AlAsO_4$: trois sont respectivement isotypes des formes quartz, cristobalite et tridymite de la silice; nous désignerons la quatrième, dont la structure est inconnue, par $AlAsO_4$-A. A notre connaissance, seule la variété quartz avait été signalée ([3]). Les domaines de températures dans lesquels on observe ces diverses phases dépendent de plusieurs facteurs : taille des cristaux de mansfieldite, pression de vapeur d'eau, valeur de R de l'échantillon de départ. La figure ci-dessous rassemble les résultats



obtenus par chauffage en courant d'air sec de deux préparations de mansfieldite finement cristallisées pour lesquelles R = 1,00 et 0,95 respectivement. Lorsque la température augmente apparaissent successivement les variétés A, tridymite, cristobalite et éventuellement quartz : cette dernière se forme lorsqu'on part de mansfieldite non stœchiométrique [l'étude de la formation de $FeAsO_4$-quartz lors de l'évolution thermique de la scorodite ([4]) nous avait conduits à une observation analogue]. Dans tous les cas, les transformations polymorphiques sont lentes, ce qui explique que nous n'ayons jamais décelé aucun phénomène thermique par A. T. D.

Le tableau II donne la liste des premières distances réticulaires des quatre formes de $AlAsO_4$.

TABLEAU II.

$AlAsO_4$-A.		$AlAsO_4$-tr.		$AlAsO_4$-cr.			$AlAsO_4$-qu.		
d(Å).	*i*.	*d*(Å).	*i*.	*d*(Å).	*h k l*.	*i*.	*d*(Å).	*h k l*.	*i*.
5,26	F	4,43	ttF	5,05	1 1 0	ttf	4,35$_6$	1 0.0	mF
4,77	f	4,27	F	4,12	1 1 1	ttF	4,06$_4$	1 0.1	mF
4,56	f	3,93	tF	3,58$_0$	2 0 0	f	3,74$_5$	0 0.3	f
4,18	tF	3,07	f	3,55$_6$	0 0 2	ttf	3,44$_3$	1 0.2	ttF
4,11	tF	2,57$_2$	m	3,19$_9$	2 0 1	m	2,83$_7$	1 0.3	tf
3,93$_3$	f	2,39$_7$	m	2,91$_1$	1 1 2	mF	2,515$_3$	1 1.0	mf
3,71$_6$	f	2,20$_2$	f	2,53$_0$	2 2 0	mF	2,454$_5$	1 1.1	tf
3,63$_5$	ttF	2,14$_2$	f	2,51$_9$	2 0 2	f	2,360$_5$	1 0.4	F
3,29$_1$	tf			2,38$_3$	2 2 1	ttf	2,296$_6$	1 1.2	m
3,13$_9$	tf			2,15$_6$	3 1 1	f	2,178$_5$	2 0.0	F
3,08$_0$	m			2,14$_5$	1 1 3	tf	2,13$_5$	2 0.1	ttf
2,83$_5$	mf			1,97$_3$	2 0 3	f	2,09$_0$	1 1.3	ttf
2,73$_9$	f			1,90$_8$	3 1 2	f	2,03$_3$	2 0.2	ttf
2,49$_6$	m			1,79$_0$	4 0 0	ttf	1,99$_8$	1 0.5	ttf

a. La forme quartz avait été mise en évidence par Machatschki ([3]). Nos mesures des paramètres de la maille hexagonale :

$$a = 5{,}03_1, \qquad c = 11{,}23_4 \text{ Å}$$

sont en bon accord avec celles de cet auteur :

$$a = 5{,}03, \qquad c = 11{,}22 \text{ kX}.$$

b. $AlAsO_4$-cristobalite est isotype de SiO_2-cristobalite de basse température. Les paramètres de la maille orthorhombique sont :

$$a = 7{,}16, \qquad b = 7{,}15, \qquad c = 7{,}11 \text{ Å}.$$

c. $AlAsO_4$-tridymite a été identifié par comparaison de son spectre X à celui de $AlPO_4$-tridymite.

d. La variété A apparaît dès 200°C et semble résulter directement de la déshydratation de la mansfieldite. En atmosphère humide à la température ambiante, elle se réhydrate en quelques semaines en redonnant la mansfieldite. Ce fait, joint à une certaine analogie des spectres X des deux composés, permet de penser que la déshydratation et la réhydratation sont de nature syntactique. Dans ce cas, les groupements $AlO_4(H_2O)_2$ présents dans la structure de la mansfieldite se transforment vraisemblablement en groupements AlO_4 lors de la déshydratation en $AlAsO_4$-A.

L'aluminium serait donc tétracoordiné dans les quatre variétés de $AlAsO_4$ que nous avons rencontrées.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

([1]) F. D'Yvoire et M. Ronis, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 827.

([2]) Voici à titre d'exemple, trois modes de préparation conduisant à des valeurs différentes de R :

a. On porte à l'ébullition 1 l de solution contenant 0,03 mole de $Al(NO_3)_3$, 0,3 mole de H_3AsO_4 et 0,09 mole de NaOH. Le précipité recueilli après 48 h est caractérisé par un rapport R = 0,95.

b. Si on poursuit l'ébullition pendant 120 h, on obtient un précipité par lequel R = 0,97.

c. On dissout 0,02 mole d'arséniate $Al(H_2AsO_4)_3.5\,H_2O$ dans 1 l d'eau à température ambiante et on porte la solution à l'ébullition pendant trois mois. Le précipité est caractérisé par R = 1,00.

([3]) F. Machatschki, *Z. Krist.*, 94, 1936, p. 222.

([4]) F. D'Yvoire et M. Ronis, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 955.

(*Laboratoire de Chimie des Gaz et des Combustibles,*
Bâtiment 414,
Faculté des Sciences,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle série de combinaisons des sesquisulfures de terres rares et d'yttrium avec le sesquisulfure de scandium.* Note (*) de MM. **Noël Rodier**, **Pierre Laruelle** et **Jean Flahaut**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les sesquisulfures de terres rares et d'yttrium forment avec le sesquisulfure de scandium des combinaisons de formule $LScS_3$ (L = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho et Er), de symétrie orthorhombique et de groupe spatial $Pna2_1$. La maille contient quatre masses formulaires. Les paramètres cristallins de tous ces composés et le diagramme de Debye et Scherrer du sulfure mixte $YScS_3$ sont décrits.

Les sulfures de lanthanides, d'yttrium et de scandium utilisés ici comme matières premières, sont obtenus par action d'un courant d'hydrogène sulfuré sur les oxydes correspondants placés dans une nacelle en graphite. La température est d'environ 1200°C pour les premiers termes (de La_2S_3 à Sm_2S_3), de 1250-1300°C pour les termes suivants ainsi que pour Y_2S_3 et Sc_2S_3 à l'exception de Yb_2S_3. Dans ce cas, on prépare d'abord à 1350°C Yb_3S_4, lequel conduit à Yb_2S_3 en prolongant le chauffage à 1000°C.

Les sulfures mixtes ont été préparés en chauffant, en ampoules de silice vidées d'air et scellées, des mélanges finement pulvérisés de sulfures de lanthanides — ou d'yttrium — et de scandium, préalablement comprimés à $6\,t.cm^{-2}$. L'expérience montre qu'il faut opérer à une température de l'ordre de 1200°C, c'est-à-dire proche de la température limite d'utilisation de la silice, pour observer une réaction complète. La technique finalement adoptée, après de nombreux essais, est la suivante :

On porte à 1200°C pendant 2 h, puis on recuit pendant 3-4 jours vers 1050-1100°C et on trempe dans l'eau.

Pour le sulfure mixte de lanthane et de scandium, d'autres essais de préparation ont consisté à chauffer dans un courant d'hydrogène sulfuré un mélange de sulfure de scandium Sc_2S_3 et d'oxyde de lanthane La_2O_3 vers 1300-1400°C pendant 1 h 30 mn. Les produits fournis par ces deux méthodes paraissent identiques : leurs diagrammes de poudre contiennent les mêmes raies et celles-ci possèdent les mêmes intensités relatives. Dans le cas de l'erbium et de l'holmium, les mélanges Er_2S_3-Sc_2S_3 ou Ho_2S_3-Sc_2S_3, chauffés à 1200-1300°C pendant 1 h 30 mn dans un courant d'hydrogène sulfuré, fournissent des substances très impures. Il faut élever la température jusqu'à 1400-1500°C pour obtenir des préparations satisfaisantes.

Les diagrammes de Debye et Scherrer des produits préparés comme il a été dit ci-dessus, ne contiennent pas de raies des sulfures de départ lorsque les proportions de ces derniers sont équimoléculaires. Ceci permet de penser que la famille cristallographique obtenue peut avoir pour formule générale $LScS_3$ (L = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho et Er). Ce type de combinaison n'a pas été observé avec les sulfures

TABLEAU I.

	a (Å).	b (Å).	c (Å).		a (Å).	b (Å).	c (Å).
$LaScS_3$	7,18	6,53	9,60	$TbScS_3$	7,03	6,37	9,48
$CeScS_3$	7,15	6,51	9,55	$DyScS_3$	7,03	6,36	9,45
$PrScS_3$	7,11	6,49	9,53	$YScS_3$	7,00	6,36	9,46
$NdScS_3$	7,11	6,45	9,50	$HoScS_3$	6,98	6,34	9,46
$SmScS_3$	7,07	6,43	9,50	$ErScS_3$	6,97	6,33	9,42
$GdScS_3$	7,04	6,39	9,47				

d'europium, de thulium, d'ytterbium et de lutécium. Les mélanges de sulfure d'europium II, de soufre et de sesquisulfure de scandium — pris dans les proportions $2EuS$, S, Sc_2S_3 — ont conduit jusqu'à présent au composé $EuSc_2S_4$ cristallisant dans le système orthorhombique, type ferrite de calcium, déjà étudié par F. Hulliger et O. Vogt [1]. Les sulfures de thulium, ytterbium et lutécium ne réagissent pas avec le sulfure de scandium dans les conditions indiquées précédemment. Cependant, par chauffage prolongé — 1 mois vers 1000-1100°C — on obtient des produits dont les diagrammes de Debye et Scherrer sont très différents de ceux des mélanges ayant servi à les préparer, mais dont l'étude n'est pas terminée actuellement.

Les combinaisons de formule $LaScS_3$, $YScS_3$, $ErScS_3$ ont été fondues dans un courant de sulfure d'hydrogène et aussi dans le vide pour les deux premières. Les températures de fusion n'ont pas pu être mesurées avec précision, mais se situent aux environs de 1600°C. Le refroidissement rapide du produit fondu ou le maintien de sa température vers 1300°C pendant 1 h 30 mn à 2 h au cours du refroidissement donnent des cristaux de très petites dimensions, surtout dans le cas de $LaScS_3$ et $YScS_3$. Les diagrammes de Debye et Scherrer de tous ces composés sont identiques, à la variation des paramètres de la maille près; la détermination du groupe spatial a pu être menée à bien sur un cristal de $YScS_3$ pris dans une préparation ayant subi la fusion, puis chauffée pendant 4 mois à 600°C. Les diagrammes obtenus à l'aide des chambres de Weissenberg et de précession montrent que la maille présente une symétrie orthorhombique et que ses paramètres ont les valeurs suivantes :

$$a = 7,00 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad b = 6,36 \pm 0,01 \text{ Å}, \quad c = 9,46 \pm 0,02 \text{ Å}.$$

En admettant la présence de quatre masses formulaires par maille, la masse volumique calculée ($\mu = 3,63 \text{ g.cm}^{-3}$) est en bon accord avec la masse volumique mesurée ($\mu' = 3,70 \text{ g.cm}^{-3}$), ce qui constitue un nouvel argument en faveur de la formule $YScS_3$. Nous observons dans le réseau réciproque toutes les réflexions avec les seules restrictions :

$$0kl: \quad k + l = 2n,$$

$$h0l: \quad h = 2n,$$

$$00l, \quad 0k0, \quad h00 \quad \text{avec } l, k, h \text{ pairs.}$$

TABLEAU II.

Intensités.	d (Å).	Indices.	Intensités.	d (Å).	Indices.
f	5,29	0 1 1	ff	2,469	1 2 2
f	4,72	0 0 2 ; 1 1 0	mF	2,365	0 0 4
mF	4,20	1 1 1	ff	2,354	2 2 0
ff	3,494	2 0 0	mF	2,341	2 0 3
FF	3,322	1 1 2	mF	2,282	2 2 1
ff	3,278	2 0 1	f	2,187	3 1 0
ff	3,175	0 2 0	F	2,133	1 2 3 ; 3 1 1
ff	2,910	2 1 1	ff	1,985	3 1 2 ; 1 3 1
mf	2,823	0 1 3	f	1,958	2 0 4
F	2,768	1 2 1	m	1,900	0 2 4
F	2,618	1 1 3	mF	1,865	1 3 2
m	2,568	2 1 2			

Ces conditions sont caractéristiques de deux groupes spatiaux $Pna2_1$ et $Pnam$. Il semble que l'on puisse éliminer le groupe $Pnam$ parce que les atomes de métal (4L et 4Sc), ne peuvent sans restriction occuper les positions générales de ce groupe. En effet, si tel était le cas, ces atomes occuperaient les 8 sites selon un désordre statistique et l'on devrait observer autour de la composition L_2S_3-Sc_2S_3, une solution solide qui n'existe pas dans tous les cas étudiés jusqu'ici. Si, d'autre part, les 4 lanthanides et les 4 atomes de scandium occupaient des sites $4c$ du groupe $Pnam$, les réflexions homologues des strates paires ($l = 2n$), seraient d'intensités semblables; elles sont, en réalité, d'intensités très différentes. Enfin, les atomes métalliques ne peuvent occuper les positions $4b$ et $4a$ de $Pnam$, parce que toutes les réflexions dont les indices vérifient à la fois les relations $h + k = 2n$ et $l = 2n$ seraient de forte intensité, ce qui n'est pas le cas.

Ainsi, la répartition des intensités dans le réseau réciproque montre que le groupe d'espace le plus probable de ces composés est $Pna2_1$.

Les paramètres de tous les composés obtenus sont indiqués dans le tableau I.

Le tableau II contient la description de la région centrale du diagramme de Debye et Scherrer du composé $YScS_3$.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) F. HULLIGER et O. VOGT, *Phys. Lett.*, 21, n° 2, 1966, p. 138.

(*Laboratoire de Chimie minérale,*
Équipe associée au C. N. R. S.,
Laboratoire de Physique,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire,
75-Paris, 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Un nouveau composé oxygéné du molybdène* $NaMoO_2$. *Propriétés cristallographiques et magnétiques.* Note (*) de MM. **Clovis Ringenbach**, **Henri Kessler** et **André Hatterer**, présentée par M. Georges Champetier.

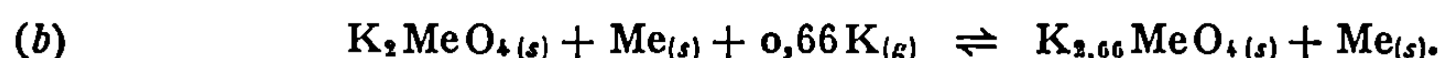
Le composé $NaMoO_2$ est obtenu par action de la vapeur de sodium sous 10^{-2} Torr sur MoO_2 à 400°C. Le produit pulvérulent noir est isotype de α-$NaFeO_2$. Les paramètres de la maille hexagonale ($R\bar{3}m$) sont $a = 2{,}92 \pm 0{,}01$ Å et $c = 17{,}12 \pm 0{,}03$ Å. Le faible paramagnétisme observé, sensiblement constant entre 300 et 773°K, semble exclure la présence de cations Mo^{+3} magnétiquement dilués.

Des travaux antérieurs [(1), (2)] ont précisé l'action des vapeurs de potassium sous moins de 1 Torr, sur les dioxydes de molybdène et de tungstène entre 300 et 700°C. Deux types de produits limites sont obtenus selon les conditions de température et de pression (pour Me = Mo ou W) :



(*a*) $$2\,MeO_{2(s)} + 2\,K_{(g)} \rightarrow 2\,[KMeO_{2(s)}] = K_2MeO_{4(s)} + Me_{(s)},$$

puis



(*b*) $$K_2MeO_{4(s)} + Me_{(s)} + 0{,}66\,K_{(g)} \rightleftharpoons K_{2,66}MeO_{4(s)} + Me_{(s)}.$$

Le premier type de produit $[KMeO_2]$ est un mélange de composition invariante, $K_2MeO_4 + Me$, qui semble issu d'une réaction de dismutation d'un composé intermédiaire. Celui-ci pourrait être $KMeO_2$, par analogie avec $LiWO_2$ dismuté au-delà de 750°C selon



$$2\,LiWO_{2(s)} \rightarrow Li_2WO_{4(s)} + W_{(s)} \quad (3).$$

Dans nos conditions opératoires, le métallate formé est susceptible de fixer d'une manière réversible 0,66 atome de potassium. Dans le sens droite-gauche, cette réaction (*b*) conduit à une forme haute température du métallate (1) caractérisée par une récente étude radiocristallographique (4).

Nous avons pensé compléter ces travaux en vue d'isoler un composé $MMeO_2$ avec M = Na, Rb ou Cs.

Le rubidium et le césium gazeux conduisent comme le potassium à des mélanges $M_2MeO_4 + Me$.

L'action du sodium liquide sur MoO_2 et WO_2 a déjà été étudiée (5). Après distillation de l'excès de métal alcalin, le résidu de formule brute $NaMeO_2$ contient le métal α-Me et une phase oxygénée $Na_3Me_2O_6$.

Son roentgénogramme indexé dans le système hexagonal ([5]), nous paraît plutôt correspondre à celui du métallate normal, type spinelle ([6]). D'ailleurs, l'action du sodium gazeux sur MoO_2, à une température non précisée, fait apparaître Na_2MoO_4 ([7]).

Nous avons repris ces travaux dans des conditions ménagées et bien définies, en traitant MoO_2 et WO_2 par la vapeur de sodium sous 10^{-2} Torr à 400°C pendant une centaine d'heures, dans un tube à deux boules ([8]).

Le dioxyde de tungstène conduit au produit limite de formule brute $Na_{1,5}WO_2$, contenant le métal (α-W et β-W) avec une phase oxygénée nouvelle, Na_3WO_4, isotype de Na_3RuO_4 ([9]) et Na_3UO_4 ([10]), cubique $a_0 = 4{,}60 \pm 0{,}03$ Å ([11]).

Le dioxyde de molybdène donne un composé nouveau, de formule $NaMoO_2$ (Na % théor. 15,2; % exp. 15,3; Mo % théor. 63,6, % exp. 63,2; O % théor. 21,2, % exp. 21,5 par différence). La poudre noire obtenue, oxydable à l'air et très hygroscopique, est manipulée sous atmosphère inerte.

TABLEAU.

Cliché Debye-Scherrer du molybdite de sodium $NaMoO_2$.
Chambre Philips 360 mm; radiation CuK_α.
$a = 2{,}92 \pm 0{,}01$ Å, $c = 17{,}12 \pm 0{,}03$ Å, $D^5_{3d}(R\bar{3}m)$.

h k l.	$d_{hk.l}$ (obs).	$d_{hk.l}$ (calc).	$\frac{I_{obs}}{I}$.	$I_{calc} \times 10^{-3}$ pour $z = 0{,}24$.
0 0.3	5,71	5,70	F	916
0 0.6	2,85	2,85	mf	154
1 0.1	2,505	2,502	f	228
0 1.2	2,420	2,425	m	284
1 0.4	2,177	2,177	F	887
0 1.5	2,038	2,034	f	88
0 0.9	1,898	1,902	tf	17
1 0.7	1,757	1,758	f	123
0 1.8	1,638	1,634	m	238
1 1.0	1,466	1,466	f	219
0 0.12	1,421	1,427	f	57
0 1.11	1,320	1,325	f	55
1 1.6	1,302	1,299	f	96
2 0.2	1,259	1,251	f	41
0 2.4	1,215	1,213	f	107
1 1.9	1,161	1,158	f	27
0 1.14	1,101	1,101	f	36
2 0.8	1,084	1,088	f	58
0 2.10	1,019	1,017	f	28

L'eau à 20°C donne un dégagement d'hydrogène correspondant au tiers du sodium. D'autre part, sous vide au-delà de 550°C la thermolyse se résume ainsi :



$$3\,NaMoO_{2(s)} \rightarrow Na_{(g)} + Na_2Mo_3O_{6(s)}.$$

Le résidu est analogue au molybdite $Na_2Mo_3O_6$ obtenu par une autre méthode [12].

Le spectre Debye-Scherrer [18] (tableau) indique que $NaMoO_2$ est isotype de α-$NaFeO_2$ groupe d'espace $R\,\overline{3}\,m$, variété rhomboédrique [13]. Les paramètres de la maille hexagonale, affinés à l'aide de la méthode des moindres carrés sont :

$$a = 2{,}92 \pm 0{,}01\ \text{Å}, \qquad c = 17{,}12 \pm 0{,}03\ \text{Å}.$$

Les coordonnées des atomes sont 0, 0, 0, pour Na, 0, 0, 1/2 pour Mo, 0, 0, z et 0, 0, $\bar{z}$ pour O. Le paramètre z de l'oxygène, déterminé par comparaison des intensités calculées et observées, se situe entre 0,24 et 0,25. La densité de $NaMoO_2$, $d_{25} = 6{,}15 \pm 0{,}10$, mesurée dans le toluène anhydre, est en bon accord avec la valeur théorique de $5{,}95 \pm 0{,}05$ calculée pour trois motifs par maille.

Pour vérifier la valence du molybdène, des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées à l'aide de la méthode de Faraday entre 295 et 773°K [10].

La susceptibilité molaire, corrigée de la contribution diamagnétique totale des ions Na^{+}, Mo^{+3}, O^{-2} [14], est pratiquement indépendante de la température et voisine de 88 ± 6.10^{-6} u. é. m. C. G. S. Ces résultats ne s'accordent pas avec la présence de cations Mo^{+3} magnétiquement dilués. En effet, le singulet orbital $4A_{2g}$ d'un ion d^3 dans un champ O_h implique un moment magnétique effectif de 3,87 magnétons de Bohr.

Le faible paramagnétisme observé, du type Pauli, pourrait être dû à la formation de liaison métal-métal dans des groupements triangulaires Mo_3O_{13} [15], dont l'existence est suggérée par analogie avec $LiVO_2$ [16]. Mais il semble qu'une délocalisation des électrons d du métal de transition soit plus probable : la distance de 2,92 Å est en effet inférieure à la distance critique $R_c(4d)$ calculée d'après Goodenough [16]. Selon cette hypothèse, une valeur supérieure de la susceptibilité volumique peut être calculée par la formule de Pauli-Peierls [17] avec trois électrons délocalisés par molybdène. L'accord avec la susceptibilité observée est obtenu pour $m^* = 3{,}6\, m_0$. Il devrait alors apparaître une conductivité électrique de type métallique, mais nous n'avons pu la mettre en évidence par des mesures de résistivité sur poudres. L'hypothèse de la délocalisation électronique reste à confirmer.

Nous poursuivons cette étude expérimentale, et nous envisageons en particulier de diluer $NaMoO_2$ par $NaScO_2$ jusqu'à apparition d'ions Mo^{+3} porteurs de moments magnétiques.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) A. HATTERER, H. KESSLER et C. RINGENBACH, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 289.
(2) A. HATTERER, H. KESSLER et C. RINGENBACH, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 328.
(3) R. SCHOLDER et P. P. PFEIFFER, *Dissertation*, 1963, Karlsruhe Technische Hochschule.
(4) A. HATTERER, H. KESSLER et C. RINGENBACH (à paraître).
(5) C. C. ADDISON, M. G. BARKER et R. J. PULHAM, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 4483.
(6) Fiches A. S. T. M. 12-772 et 12-773, Nat. Bur. Standards (U. S.), Mono 25, Sect. 1, 1961.
(7) J. W. KISSEL, W. A. GLAESER et C. M. ALLEN, *Wear*, 5, 1962, p. 446.
(8) A. HÉROLD, *Comptes rendus*, 232, 1952, p. 838.
(9) R. SCHOLDER et G. MÜHLING, *Dissertation*, 1962, Karlsruhe Technische Hochschule.
(10) R. SCHOLDER et H. GLÄSER, *Dissertation*, 1961, Karlsruhe Technische Hochschule.
(11) A. HATTERER, H. KESSLER et C. RINGENBACH (à paraître).
(12) PH. HUBERT, *Comptes rendus*, 262, série C, 1966, p. 262.
(13) S. GOLDSZTAUB, *Bull. Soc. franç. Minér. Crist.*, 58, 1935, p. 44.
(14) P. W. SELWOOD, *Magnetochemistry*, 2e éd., Interscience, New-York-London, 1956.
(15) F. A. COTTON, *Inorg. Chem.*, 3, 1964, p. 1217.
(16) J. B. GOODENOUGH, *Czech. J. Phys.*, B, 17, 1967, p. 304.
(17) A. H. WILSON, *The Theory of Metals*, 2e éd., Cambridge University Press, Cambridge, 1954, p. 155.
(18) Réalisés dans le Laboratoire de Chimie minérale de l'École Supérieure de Chimie de Mulhouse.
(19) Effectuées dans le Laboratoire de Chimie minérale structurale de la Faculté des Sciences, Orsay.

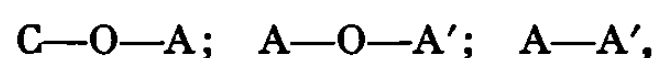
(*Laboratoire C. M. A.-E. R. A./C. N. R. S.* 117
École Supérieure de Chimie,
3, *rue A.-Werner,*
68-*Mulhouse, Haut-Rhin.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches sur les alcoylamidures de lithium; application à la rupture de diverses liaisons oxygène-hétéroélément.* Note (*) de Mlle **Thérèse Cuvigny** et M. **Henri Normant**, Membre de l'Académie.

Les amidures R_2NLi, préparés et utilisés en milieu hexaméthylphosphotriamide (HMPT), provoquent, dans des conditions douces et avec des rendements élevés, la rupture des liaisons C—O—A, A—O—A' et A—A' où A et A' désignent des hétéroéléments divers, identiques ou différents.

Les alcoylamidures R_2NLi, préparés et utilisés en milieu HMPT, ont déjà reçu diverses applications [1].

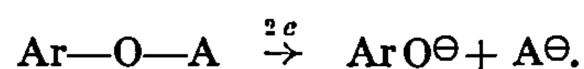
Nous montrons ici qu'ils provoquent facilement la rupture de diverses liaisons :



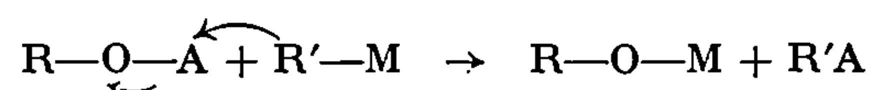
où A et A' sont des hétéroéléments identiques ou différents.

1. Liaisons C—O—A. — La rupture des éthers mixtes de ce type se fait entre l'atome d'oxygène et l'hétéroélément. Elle est réalisée par les métaux alcalins et par les organométalliques réactifs.

Les métaux alcalins réagissent dans NH_3 liquide ou dans HMPT [2] par transfert d'électrons. De telles ruptures sont facilitées s'il existe un groupe accepteur, comme dans Ar—O—A :

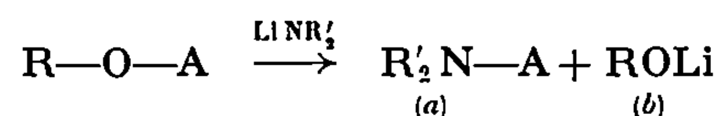


Les éthers aliphatiques R—O—A se montrent beaucoup plus stables dans ces conditions [3]. Cependant les organométalliques réactifs (magnésiens et lithiens) sont capables d'effectuer une attaque nucléophile sur l'hétéroélément et de conduire aux dérivés alcoylés de A :



(cas des borates, silicates, phosphites, etc.).

Les amidures R_2NLi se montrent particulièrement efficaces dans ce genre de scissions. Ils réagissent à des températures inférieures à 0° et donnent des taux élevés de rupture, tant avec des groupes OR que OAr :



Divers résultats sont donnés dans le tableau I.

La substitution des groupes OR par des restes NR'_2 peut être totale ou partielle (essai 11) selon les conditions de température et le pourcentage des réactifs.

Ces hétéroamines peuvent être préparées par action des amidures R_2NLi sur les halogénures A—X ([3]).

Très sensibles à l'humidité, elles ont été isolées par distillation directe sous vide du mélange réactionnel. La transformation inverse, l'alcoolyse des hétéroamines est une réaction plus fréquente, par exemple :

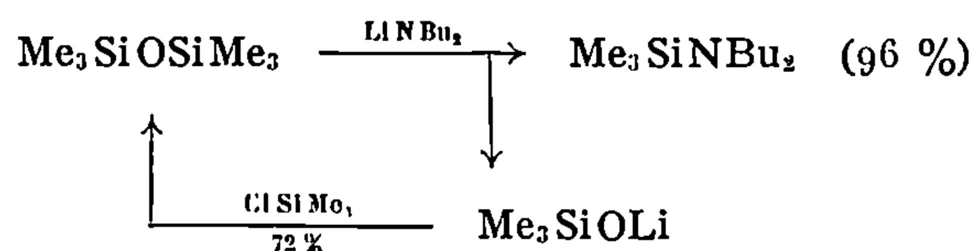


Le résidu solide (*b*) a été caractérisé par hydrolyse ou alcoylation.

2. Liaisons A—O—A'. — La rupture entre Si et O dans les composés aromatiques $Ar_3Si—O—SiAr_3$ se fait par le lithium dans le THF et par les organolithiens. Dans ce dernier cas, on observe, en outre, une certaine scission Ar—Si ([4]).

Par contre, les composés aliphatiques $R_3SiOSiR_3$ sont tout à fait inertes vis-à-vis des métaux alcalins ([5]) même en milieu HMPT ([2]).

La facilité de la rupture de l'hexaméthyldisiloxane (essai 23) par les amidures R_2NLi est tout à fait remarquable.



Dans les composés dissymétriques A—O—A' on peut prévoir une attaque nucléophile préférentielle sur l'hétéroélément le plus électropositif, donc sur Sn plutôt que sur Si. Dans l'essai 24 on n'a isolé que l'amine stannique; l'amine siliciée, cependant plus volatile, n'ayant pas été décelée. Ce résultat est en accord avec le comportement de $Et_3SiOSnEt_3$ vis-à-vis de EtMgBr qui conduit à $SnEt_4$ ([6]).

3. Liaisons A—A' (résultats, tableau III). — Seuls ont été examinés quelques composés où A et A' sont des éléments du groupe IV B et dont on sait que les énergies de liaison varient dans le sens ([7]) :



Dans les composés de structure A—A on prévoit donc une réactivité des digermanes très supérieure à celle des disilanes et, toutes choses égales, accrue dans les représentants à substituants aromatiques. En milieu HMPT, le potassium clive facilement les composés du type $Ph_3Ge—GePh_3$ ([9]) et même les aliphatiques $R_3Ge—GeR_3$ ([10]).

Les disilanes $R_3SiSiPh_3$ réagissent peu, par contre, sur les métaux alcalins, les disilanes $R_3Si—SiR_3$ se montrent tout à fait inertes ([8]), ce

Tableau I.

N° essai.	Produit initial.	Base.	t(°C), temps.	Produits formés. Amine a.	Rdt %.	Résidu b.		Rdt %.
1.....	$B(O-C_6H_{11})_3$	Me_2NLi	—10°, 5 h 50°	$B(NMe_2)_3$	66	+ H_2O	Cyclohexanol	93
2.....	$Ti(OBu)_4$	»	—30°, 3 h 60°	$Ti(NMe_2)_4$ (*)	53	–	–	–
3.....	»	Et_2NLi	—30°, 3 h 60°	$Ti(NEt_2)_4$ (*)	40	–	–	–
4.....	$Me_3Si-O-C_6H_9$	Bu_2NLi	0°, 2 h 50°	Me_3SiNBu_2	83	+ H_2O	Cyclohexanone Cyclohexényl-cyclohexanone	24 25
5.....	$Me_3SiOC_6H_5$	»	—20°	»	82	+ Me_3SiCl	$Me_3SiOC_6H_5$	91
6.....	$Me_3SiOC_7H_{15}$	»	»	»	80	+ H_2O	$C_7H_{15}OH$	86
7.....	$Me_2Si(OC_6H_5)_2$	Et_2NLi	0°	$Me_2Si(NEt_2)_2$	66	»	C_6H_5OH Complexe (**)	63 15
8.....	$(Me)(Ph)Si(OPh)_2$	Bu_2NLi	—20°	$(Me)(Ph)Si(NBu_2)_2$	88	»	C_6H_5OH Complexe (**)	37 42
9.....	$Me_2Si(OC_7H_{15})_2$	Et_2NLi	—20°, 1 h 60°	$Me_2Si(NEt_2)_2$	78	»	$C_7H_{15}OH$	90
10.....	$MeSi(OC_7H_{15})_3$	Me_2NLi	—20°, 1 h 50°	$MeSi(NMe_2)_3$	80	»	»	80
11.....	$Si(OEt)_4$	»	0°, 5 h 60°	$(Me_2N)_3SiOEt$	74	–	–	–
12.....	$Et_3GeOC_6H_5$	Et_2NLi	—20°	Et_3GeNEt_2	93	+ Me_3SiCl	$Me_3SiOC_6H_5$	87
13.....	$Et_3GeOC_7H_{15}$	»	»	»	78	»	$Me_3SiOC_7H_{15}$	85
14.....	Bu_3SnOBu	»	0°	Bu_3SnNEt_2 $(Bu_3Sn)_2O$	38 43	– –	– –	– –
15.....	$Bu_3SnOC_6H_5$	»	»	Bu_3SnNEt_2	78	+ Bu_3SnCl	$Bu_3SnOC_6H_5$	–
16.....	$Bu_2Sn(OC_6H_5)_2$	»	»	$Bu_2Sn(NEt_2)_2$	50	+ H_2O	C_6H_5OH Complexe (**)	61 18
17.....	$P(OEt)_3$	Me_2NLi	0°, 6 h 90°	$P(NMe_2)_3$ + $P(NMe_2)_2(OC_2H_5)$	64	–	–	–
18.....	$P(OC_6H_5)_3$	»	0°, 1 h 50°	$P(NMe_2)_3$	71	+ H_2O	C_6H_5OH Complexe (**)	37 50

TABLEAU I (*suite*).

N° essai.	Produit initial.	Base.	t(°C), temps.	Amine *a*.	Rdt %.	Résidu *b*.		Rdt %.
19.....	(O–CH$_2$–CH$_2$–O)>P—NMe$_2$	Me$_2$NLi	0°, 5 h 60°	P(NMe$_2$)$_3$	75	+ PhCH$_2$Cl	(PhCH$_2$OCH$_2$—)$_2$	48
20.....	(O–CH$_2$–CH$_2$–O)>P(H)<(O–CH$_2$–CH$_2$–O)	»	—5°	»	56	–	–	–
21.....	C$_{10}$H$_7$—OP(OEt)$_2$ (=O)	Et$_2$NLi	0°	–	—	–	β-naphtol + complexe (**)	–
22.....	C$_{10}$H$_7$—OSO$_2$CH$_3$	»	0°, 2 h 50°	–	–		β-naphtol + complexe (**)	80

(*) L'amine brute traitée par BuOH donne Ti(OBu)$_4$; (**) Complexe phénol ou β-naphtol avec HMPT.

TABLEAU II.

N° essai.	Produit initial.	Base.	t(°C), temps.	Amine *a*.	Rdt %.	Résidu *b*.		Rdt %.
23.....	Me$_3$SiOSiMe$_3$	Bu$_2$NLi	—20°, 4 h 60°	Me$_3$SiNBu$_2$	96	+ Me$_3$SiCl	Me$_3$SiOSiMe$_3$	72
24.....	Me$_3$SiOSnBu$_3$	»	—30°, 2 h 60°	Bu$_3$SnNBu$_2$	56	–	–	–

TABLEAU III.

N° essai.	Produit initial.	Base.	t(°C), temps.	Amine *a*.	Rdt %.	Résidu *b*.		Rdt %.
25.....	Me$_3$SiSiMe$_3$	Bu$_2$NLi	0°, 1 h 50°	Me$_3$SiNBu$_2$	72	–	–	–
26 *a*...	Me SSMe	Et$_2$NLi	0°, 2 h 50°	–	–	+ C$_6$H$_5$CH$_2$Cl	C$_6$H$_5$CH$_2$SCH$_3$	69
26 *b*...	»	Bu$_2$NLi	0°, 2 h 50°	Bu$_2$NH	–	C$_6$H$_5$CH$_2$Cl	C$_6$H$_5$CH$_2$SCH$_3$	60
27.....	Me$_3$SiGeEt$_3$	Et$_2$NLi	20°, 2 h 70°	Me$_3$SiNEt$_2$	54	+ EtOH	Et$_3$GeOEt	30
28.....	Me$_3$SiSnBu$_3$	Bu$_2$NLi	—15°, 2 h 60°	Me$_3$SiNBu$_2$	74	–	–	–

qui n'est plus le cas vis-à-vis des amidures (essai 25). Les disulfures sont aisément coupés (essais 26 *a* et 26 *b*) mais l'amine soufrée $MeSNBu_2$ se décompose dans ces conditions : il se fait Bu_2NH en l'absence de toute protolyse.

Enfin dans les composés A-A' (essais 27 et 28) le reste NR_2 se fixe principalement sur l'hétéroélément le moins électropositif.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) Pour les publications antérieures, *voir* : (*a*) H. NORMANT, T. CUVIGNY et D. REISDORF, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 521; (*b*) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Ibid.*, 268, série C, 1969, p. 834; (*c*) D. REISDORF et H. NORMANT, *Ibid.*, 268, série C, 1969, p. 959; (*d*) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Ibid.*, 268, série C, 1969, p. 1380.

(2) H. NORMANT et T. CUVIGNY, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3347.

(3) T. CUVIGNY et H. NORMANT, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 834.

(4) H. GILMAN, R. H. BENKESER et G. E. DUNN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 1689.

(5) M. V. GEORGE et H. GILMAN, *J. Organometal. Chem.*, 5, 1966, p. 89.

(6) M. F. SHOSTAKOVSKII, N. V. KOMAROV, A. M. SKLYANOVA et A. V. SUVOROVA, *Dokl. Akad. Nauk S. S. S. R.*, 176, 1967, p. 356, in *Organometal. Chem. Rev.*, B, 4, 1968, p. 506.

(7) K. M. MACKAY et R. WATT, *Organometal. Chem. Rev.*, 4, 1969, p. 137.

(8) H. GILMAN et R. A. TOMASI, *J. Organometal. Chem.*, 15, 1968, p. 43.

(9) H. NORMANT, T. CUVIGNY, J. NORMANT et B. ANGELO, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3446.

(10) E. J. BULTEN et J. G. NOLTES, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 4389 et 1967, p. 1443; *J. Organometal. Chem.*, 11, 1968, p. 19.

(11) H. GILMAN et C. W. GEROW, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5509.

(Laboratoire de Synthèse organique,
Équipe de Recherche
associée au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences
de l'Université de Paris,
1, *rue Victor-Cousin*, 75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse de dérivés de l'acide γ-hydroxybutyrique :* $R-OCH_2-CH_2-CH_2-COOH$. Note (*) de M. **Henri Zamarlik**, présentée par M. Georges Champetier.

Les dérivés de l'acide γ-hydroxybutyrique se préparent de façons variées : par ozonolyse ou par synthèse malonique à l'aide d'esters d'acides sulfoniques.

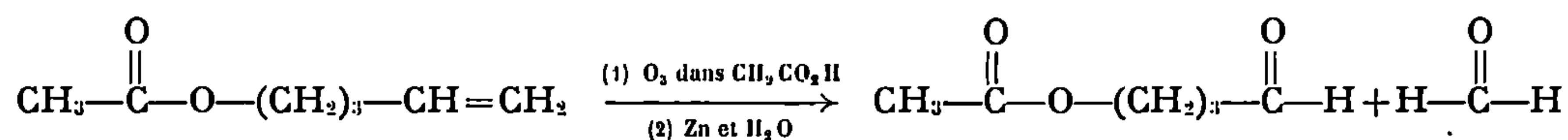
La préparation directe de certains dérivés de l'acide γ-hydroxybutyrique est assez difficile car celui-ci se cyclise en milieu acide pour donner la butyrolactone. Il en est de même pour l'éthérification du groupement alcool. La synthèse de l'acide γ-éthoxybutyrique $R = C_2H_5-$ se fait selon Reppe [1] à l'aide de l'éthylate de sodium ou bien encore par synthèse malonique selon Prelog [2]; en utilisant le paratoluènesulfonate de l'éthoxy-2 éthanol-1; après saponification, décarboxylation et distillation le rendement est de 30 %. Le dérivé caractéristique de l'acide : sel de S-benzylisothiouronium : SBTU n'a pas pu être isolé. L'acide γ-éthoxybutyrique, longtemps chauffé à reflux, se décompose en alcool éthylique et en butyrolactone.

La préparation de l'acide γ-benzyloxybutyrique $R : C_6H_5-CH_2-$ s'effectue avec un très bon rendement en faisant agir le paratoluènesulfonate du benzyloxy-2 éthanol-1 en milieu alcoolique sur le malonate d'éthyle. Le produit de la réaction est traité de la façon habituelle (saponification, etc.). Après décarboxylation et distillation, l'acide est purifié par dissolution dans $NaHCO_3$ dilué, les produits neutres sont extraits; après acidification par HCl de la solution, l'acide est extrait puis redistillé (pureté : 99 %; Rdt 60 %; $É_{0,05}$ 130°C; n^{17} 1,5140; SBTU : 154°C). Cet acide s'obtient également à partir du benzyloxy-4 butanal-1. Ce dérivé est préparé d'après les travaux de Paul [3], mais après hydrolyse de l'isopropylidènedioxy-1.2 benzyloxy-5 pentane, nous n'avons pas trouvé nécessaire d'isoler le diol intermédiaire. La coupure du diol se fait en utilisant H_5IO_6 avec un très bon rendement, pour donner l'aldéhyde ($É_{0,35}$ 90°C). L'aldéhyde γ-benzyloxybutyrique est oxydé par l'air en présence de MnO_2 à 60°C (Rdt 30 %, avec formation de résines). Cet aldéhyde peut être également oxydé à 50°C pendant une semaine par un excès d'eau oxygénée à 30 %. Les acides γ-éthoxy et γ-benzyloxybutyrique sont stables en milieu acide ou basique.

Une synthèse de l'acide γ-acétoxybutyrique : $R = CH_3CO-$ utilise l'aldéhyde correspondant qui provient de la combinaison de l'acétate de propényl et du mélange ($CO + H_2$) [procédé oxo selon Reppe [4]].

Nous n'avons pas réussi la préparation de cet acide par action du cétène sur le γ-hydroxybutyrate de baryum anhydre en suspension dans le benzène.

Aussi nous avons choisi une autre voie : l'aldéhyde γ-acétoxybutyrique sert d'intermédiaire. Il se prépare par ozonolyse de l'acétate de pentène-4 ol-1 dans l'acide acétique, puis l'ozonide est réduit par le zinc selon la méthode de Helferich (6).



L'aldéhyde est stable en milieu acétique. Il est extrait et distillé ($É_{0,4}$ 40°C; n^{14} 1,4260; Rdt 70 % pour des quantités de l'ordre de 0,2 mole).

L'aldéhyde est transformé en acide par oxydation avec l'air chaud (60°C) en présence de MnO_2 selon Reppe (4), accompagné de résines ($É_{0,1}$ 102°C; n^{21} 1,4375; SBTU : 159-160°C). L'aldéhyde peut être également oxydé par l'eau oxygénée. L'acide obtenu est soluble dans l'eau; il peut être purifié par l'intermédiaire de son sel de sodium; après extraction il est distillé.

Nous poursuivons l'application de cette méthode à la synthèse de dérivés de l'acide γ-hydroxybutyrique ayant la fonction hydroxyle estérifiée par un acide aliphatique.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) Reppe, *Ann. Chem.*, 596, 1955, p. 169.
(2) Prelog, *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, 72, 1939, p. 1104.
(3) Paul, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1948, p. 197-203.
(4) Reppe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1948, p. 385.
(5) Reppe, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1949, p. 3054.
(6) Helferich, *Ber. Deuts. Chem. Ges.*, 52, 1919, p. 1805.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences,
45-*Orléans, Loiret.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Alcaloïdes stéroïdiques* ([1]). *Photochimie du chromophore amine tertiaire en série stéroïdique.* Note (*) de Mmes **Denyse Herlem** et **Françoise Khuong-Huu**, présentée par M. Maurice-Marie Janot.

L'irradiation d'amines tertiaires stéroïdiques détermine la rupture d'une liaison C—N conduisant à un radical >N•. Celui-ci se stabilise, soit en donnant l'amine secondaire, soit par élimination d'un hydrogène en α et formation d'une imine. Dans certains cas on observe, en outre, la formation de dérivés oxygénés.

L'étude de l'absorption dichroïque d'amines tertiaires aliphatiques optiquement actives avait montré ([2]) que celles-ci présentent deux zones d'absorption dans la région de 190-240 nm, l'une située à λ_{max} 195-205 nm (transition II) et l'autre à λ_{max} 220-230 nm (transition I).

Ce fait nous a conduites à l'étude du comportement des amines tertiaires en photochimie. Les amines stéroïdiques ont été choisies parce que les dérivés de transformation sont facilement identifiables et aussi parce que la méthode peut constituer un mode de préparation de certains produits.

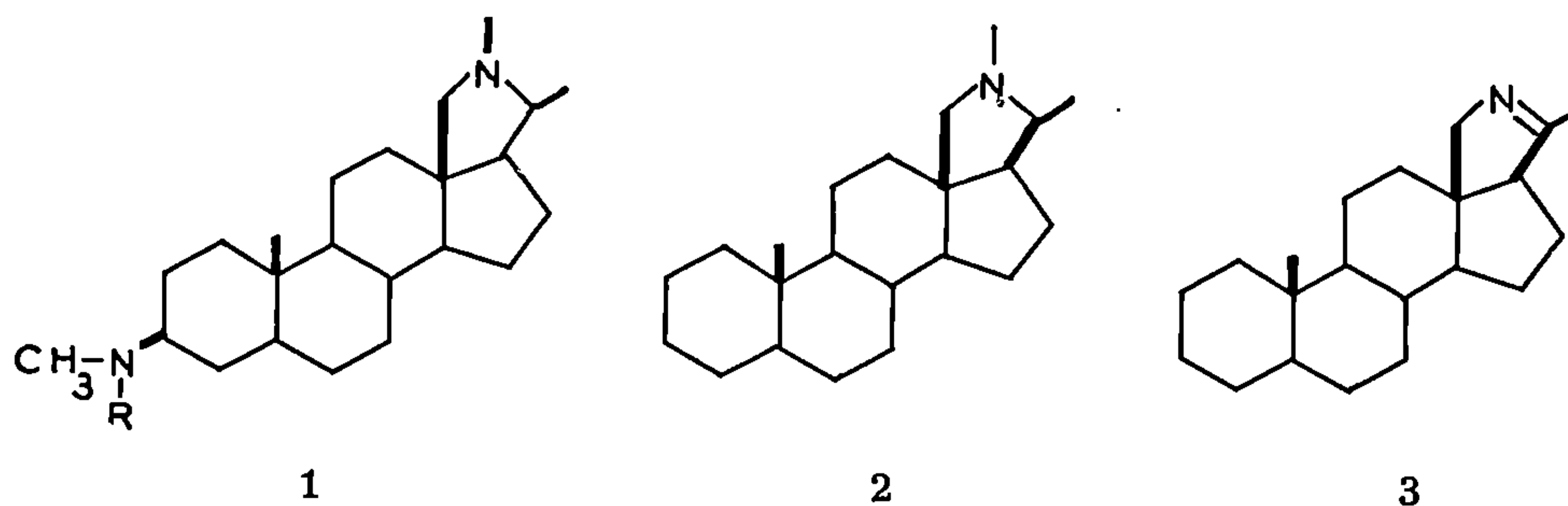
Les divers résultats obtenus montrent que l'on observe, en premier lieu, une rupture d'une liaison —N—C, avec formation d'un radical >N•. Ce radical se stabilise, soit en captant un hydrogène du milieu pour donner l'amine secondaire, soit par élimination d'un hydrogène placé sur un carbone en α de l'atome d'azote pour donner une imine —C=N. Une telle rupture photochimique de la liaison C—N avait été déjà observée par Allan et coll. ([3]) à propos de la triéthylamine. Dans ce cas, le radical formé se stabilise par duplication en hydrazine.

Les expériences réalisées ont été de deux types :

— d'une part, l'irradiation directe du produit en solution dans le cyclohexane (lampe « Engelhardt-Hanovia » moyenne pression) permettant d'exciter la transition I à λ_{max} 220-230 nm;

— d'autre part, l'irradiation, avec la même lampe, du produit en solution dans un mélange benzène/méthanol, irradiation qui peut être sensibilisée.

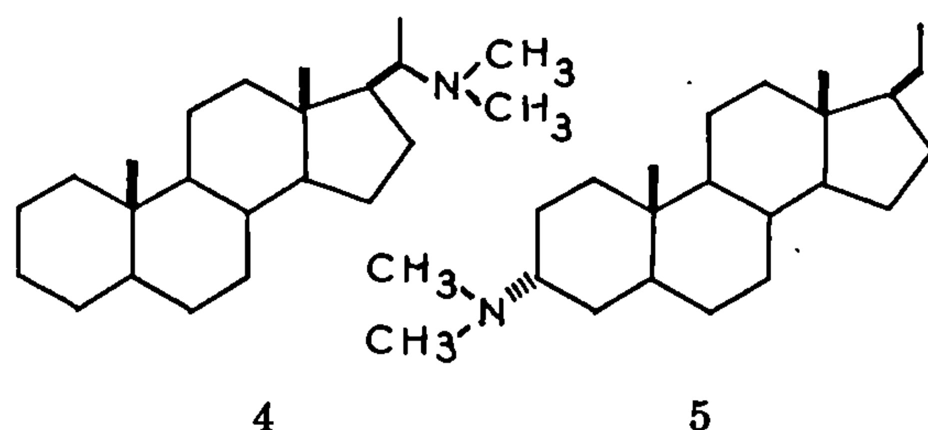
La dihydroconessine 1 ($R = CH_3$) irradiée dans le benzène/méthanol conduit à la dihydro-isoconessimine 1 ($R = H$) isolée sous forme de dérivé N-acétyl 1 ($R = Ac$) $C_{25}H_{42}ON_2$, F 175°. $\alpha_D + 29$ ($CHCl_3$, $c = 1$).



1 2 3

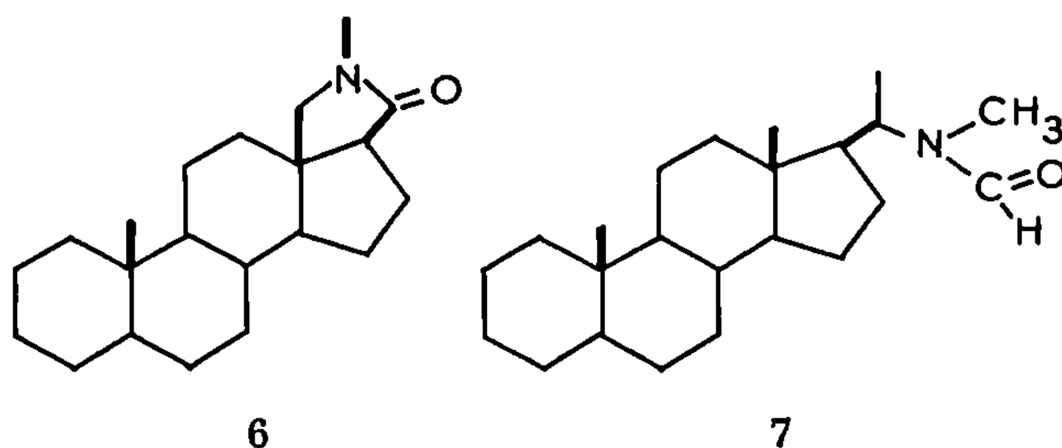
Les produits résultant de l'irradiation de la fonction amine tertiaire hétérocyclique ont été étudiés sur la conanine 2. Celle-ci, irradiée en solution dans le cyclohexane conduit à la pyrroline 3, $C_{21}H_{33}N$, F 91°, $\alpha_D + 34$ ($CHCl_3$, $c = 1$). Cette irradiation a été poursuivie pendant 72 h (50 % de produit transformé) et a donné 25 % de 3. Une irradiation plus prolongée conduit à des dérivés oléfiniques qui n'ont pas été étudiés plus avant. Dans le benzène/méthanol, l'irradiation donne 3 avec un plus faible rendement.

L'irradiation (cyclohexane, 96 h) du diméthylamino-20α prégnane-5α, 4, et du diméthylamino-3α, prégnane-5α, 5, conduit au prégnane-5α, $C_{21}H_{36}$, F 82°, $\alpha_D + 19$ ($CHCl_3$, résultant de la rupture des liaisons C(20)—N, et C(3)—N, ainsi qu'aux cétones correspondantes, la prégnane-5α one-20, $C_{21}H_{34}O$, F 127°, $\alpha_D + 92$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}13$) et la prégnane-5α one-3, $C_{21}H_{34}O$, F 116°, $\alpha_D + 44$ ($CHCl_3$, $c = 1$). Celles-ci proviennent de l'hydrolyse des méthylimines en 20 et en 3, produits attendus de l'irradiation.



4 5

A côté des produits résultant de la rupture d'une liaison C—N, on observe, au cours des différentes irradiations et aussi bien dans le cyclohexane que dans le benzène/méthanol, la formation de produits oxygénés dûs vraisemblablement à la présence d'oxygène dans le milieu (les solvants et l'azote n'ayant pas été spécialement désoxygénés) : la conanine 2 donne la lactame 6, $C_{21}H_{33}ON$, F 140°, $\alpha_D + 45°$ ($CHCl_3$, $c = 0{,}6$) de la série étianique et le diméthylamino-20α prégnane-5α, 4, le formamide 7, $C_{23}H_{39}ON$, F 145°.



6 7

Ces résultats seront étudiés plus en détail.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) M. Lebœuf, A. Cave, C. Conreur et R. Goutarel, *Ann. Pharm. Fr.* (sous presse).
(2) J. Parello et F. Picot, *Tetrahedron Letters*, 49, 1968, p. 5083.
(3) L. T. Allan et G. A. Swan, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 4822.

(*Groupe des Laboratoires
du Centre National de la Recherche Scientifique,
Institut de Chimie des Substances naturelles,
91-Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode de préparation de purines par action du gaz carbonique ou du sulfure de carbone sur les dérivés triméthylsilylés de l'amino-5 carboxamide-4 imidazole et de son* N_1*-riboside. Préparations de xanthine-*^{14}C-2, *xanthosine-*^{14}C-2, *thioxanthosine-*^{14}C-2 *et guanosine-*^{14}C-2. Note (*) de MM. **Louis Pichat**, **Bernard Massé** et **Philippe Dufay**, présentée par M. Henri Normant.

L'amino-5 carboxamide-4 imidazole (IV) et son riboside (AICAR) (V) donnent des dérivés triméthylsilylés (TMS). Le dérivé TMS de (IV) (10 mM) traité par 11,7 mM de $^{14}CO_2$, sous pression (40 kg/cm²), donne la xanthine-^{14}C-2 (I) avec un rendement/$^{14}CO_2$ consommé de 80 %. Le dérivé TMS de (V) (7,5 mM) et 15,6 mM de $^{14}CO_2$ sous une pression identique donnent la xanthosine-^{14}C-2 (II). Rendement : 93 % par rapport au $^{14}CO_2$ consommé. Le dérivé TMS de l'AICAR (V) (7,5 mM) et $^{14}CS_2$ (1,8 mM) dans le diméthylformamide (DMF) à 105°C, donnent la mercapto-2 inosine-^{14}C-2 (thio-2 xanthosine) (VIII). Rendement : 40 % par rapport à $^{14}CS_2$. (VIII) a été transformé en guanosine-^{14}C-2 (III). Rendement global : 75 %. Un mécanisme postulant la formation d'un carbamate ou thiocarbamate de TMS est avancé pour expliquer la formation de ces purines.

La xanthine (I), la xanthosine (II) et la guanosine (III) jouent un certain rôle en biochimie. D'où notre intérêt pour l'obtention de ces purines marquées au carbone-14 sur l'atome n° 2. Par fusion de l'urée avec l'amino-5 carboxamide-4 imidazole (IV), Shaw [1] a obtenu la xanthine avec un bon rendement. Tout récemment, des auteurs japonais [2] ont préparé (I) et (II) par action du carbonate d'éthyle, employé en grand excès, respectivement sur (IV) et sur l'amino-5 carboxamide-4 imidazole riboside (AICAR) (V). Par ailleurs, Birkofer [3] a montré que l'action de CO_2 sous pression, sur le dérivé tétrakis-triméthylsilylé (TMS) du diamino-4.5 uracile (VI) fournit, après hydrolyse, l'acide urique (VII). Nous inspirant de ce travail, nous avons mis au point la préparation de xanthine-^{14}C-2 et de xanthosine-^{14}C-2 en une seule opération, par carboxylation avec $^{14}CO_2$ sous pression de composés TMS dérivés respectivement de (IV) et de (V). De plus, l'action du sulfure de carbone ^{14}C sur le dérivé TMS de l'AICAR nous a fourni la mercapto-2 inosine (thio-2 xanthosine-^{14}C-2) (VIII), intermédiaire de la synthèse de la guanosine-^{14}C-2.

Triméthylsilylation de (V). — L'AICAR traité selon [4] et [5], dans la pyridine, par le mélange hexaméthyldisilazane (HMDS), triméthylchlorosilane (TMCS) conduit à un mélange de dérivés TMS.

De ce mélange, nous avons isolé un produit de F 101°C : $C_{21}H_{46}N_4O_5Si_4$.

Les spectres infrarouge et de R.M.N. permettent d'avancer la structure : (IX), dans laquelle la fonction amine est silylée alors que la fonction

amide ne l'est pas. Le spectre de R.M.N. pris sur le mélange met en évidence la présence de produit silylé sur la fonction amide. Il n'a pas été possible d'introduire plus de quatre groupes TMS dans l'AICAR même en employant un agent de silylation particulièrement efficace : le bis-O-N-triméthyl-silylacétamide.

TRIMÉTHYLSILYLATION DE (IV). — Le chlorhydrate de (IV) est traité par le TMCS en présence de triéthylamine. L'analyse élémentaire et le spectre de R.M.N. de l'huile obtenue montrent que l'on a affaire à un mélange. La grande facilité d'hydrolyse, attribuable à la présence du groupe $-N-SiMe_3-$ hétérocyclique, n'a pas permis d'isoler de produit défini.

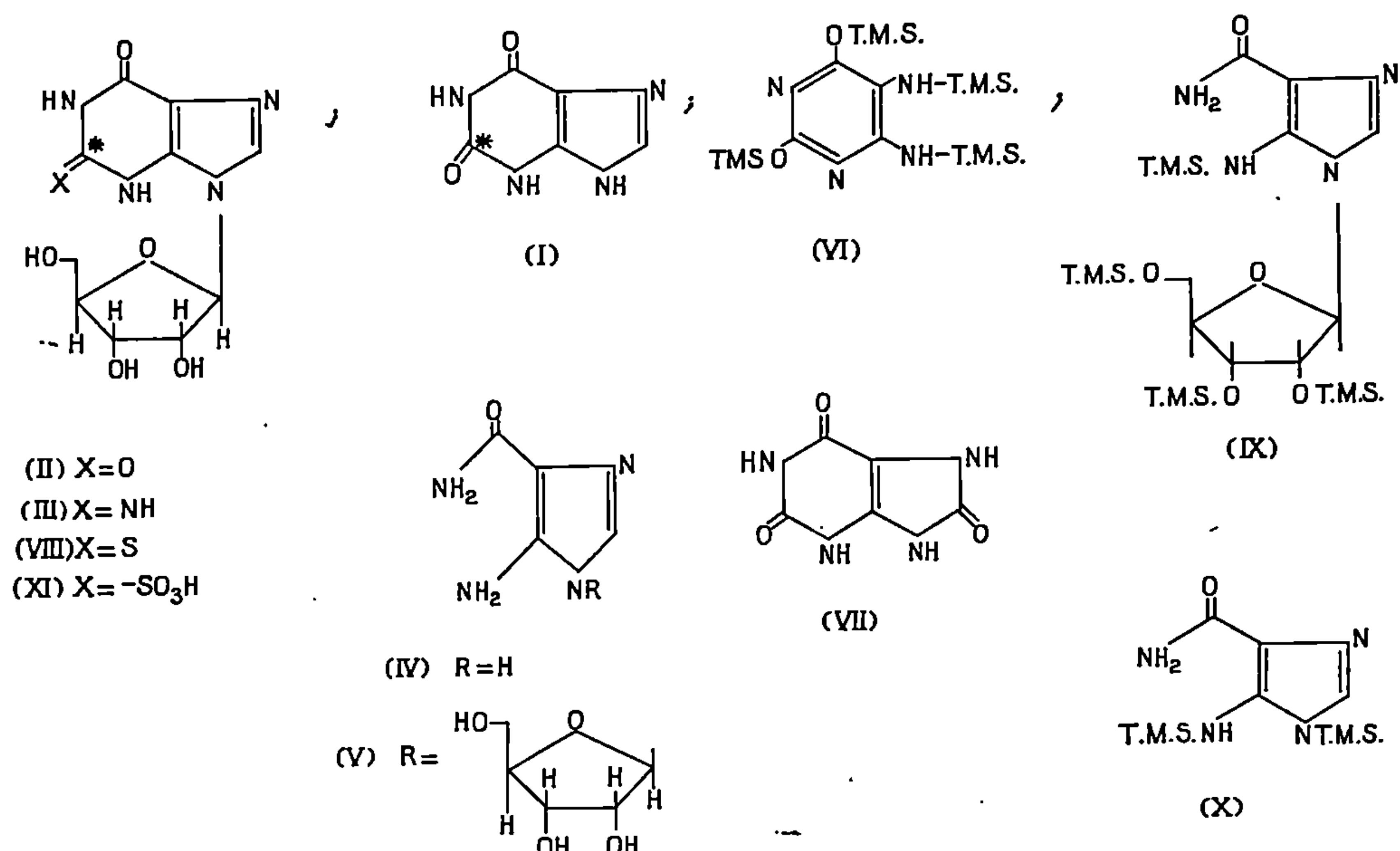
Le constituant principal de ce mélange a vraisemblablement la structure (X).

XANTHINE-^{14}C-2 (I). — L'action de $^{14}CO_2$ (activité spécifique : 0,5 mCi/mM) sur le dérivé TMS de (IV) a été étudiée à des pressions comprises entre 20 et 75 atm à 170 et 105°C. La xanthine obtenue avait une pureté radiochimique de 80 %. Pour la préparation à forte activité spécifique, 2,23 g de dérivé TMS obtenus par silylation de 10 mM de chlorhydrate de (IV) sont soumis pendant 16 h à l'action de 11,7 mM de $^{14}CO_2$ (activité spécifique : 50 mCi/mM) sous une pression initiale de 40 atm à 170°C, en autoclave. Du mélange réactionnel, on a séparé par distillation sous vide de l'hexaméthyldisiloxane ($n_D^{23,6}$ 1,3760) et récupéré 65 % du $^{14}CO_2$ mis en œuvre qui est utilisable pour la synthèse de xanthosine-^{14}C-2. Après hydrolyse en milieu ammoniacal, l'analyse radiochromatographique indique la présence de 80 % de xanthine, l'impureté prépondérante étant un carbamate sur le N-hétérocyclique. Ce carbamate est décomposé en milieu acide. La xanthine brute est obtenue avec un rendement de 80 % par rapport au $^{14}CO_2$ consommé. La xanthine a été purifiée par chromatographie successivement sur résine échangeuse d'ions « Dowex » 50 W-12, gel « Sephadex » G10 et finalement par cristallisation dans l'eau.

XANTHOSINE-^{14}C-2 (II). — Le mélange de dérivés TMS (4,11 g) obtenu à partir de 7,5 mM de AICAR est soumis pendant 16 h en autoclave, à l'action de 770 mCi de $^{14}CO_2$ (activité spécifique : 49,5 mCi/mM) à 110°C, sous une pression initiale calculée de 40 atm. En fin de réaction, on a récupéré 86 % du $^{14}CO_2$ mis en œuvre. Après hydrolyse en milieu ammoniacal, on a obtenu 101 mCi (Rdt 93 % du $^{14}CO_2$ consommé) de xanthosine-^{14}C-2 de pureté radiochimique >95 % mais contenant de l'AICAR. Celui-ci est séparé par chromatographie sur résine échangeuse d'ions « Séphadex » CM-C-25 avec élution à l'eau.

GUANOSINE-^{14}C-2 (III). — Les essais infructueux de transformation de l'AICAR en mercapto-2-inosine (thio-2 xanthosine) (VIII), à l'aide de divers réactifs sont rapportés dans ([7]). Ce n'est que récemment ([7])

que ces auteurs japonais sont parvenus à obtenir (VIII) en traitant l'AICAR par cinq fois la quantité stœchiométrique de méthylxanthate de sodium. Ce procédé n'est évidemment pas applicable à la préparation de mercapto-2-inosine-^{14}C-2. Alors que Ikehara ([8]) a échoué dans son essai d'obtention de (VIII) par action de CS_2 sur l'AICAR dans la pyri-

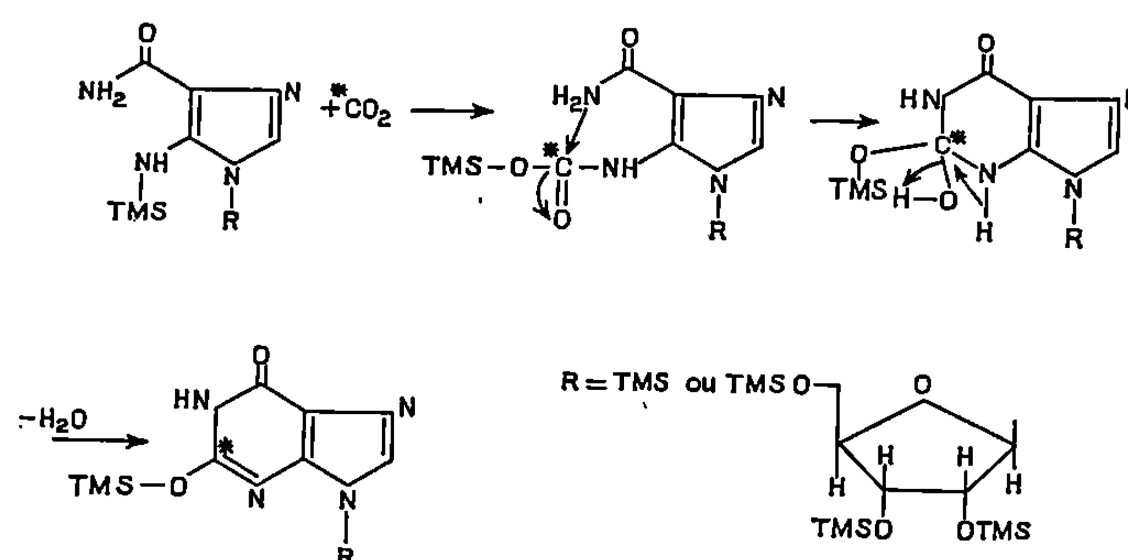


dine, nous avons obtenu la mercapto-2-inosine-^{14}C-2 avec un rendement satisfaisant (par rapport à $^{14}CS_2$) par action de $^{14}CS_2$ (90 mCi; activité spécifique : 50 mCi/mM) sur le dérivé TMS de l'AICAR dans le DMF en autoclave pendant 16 h à 105°C. Après hydrolyse, on purifie (VIII) par chromatographie sur colonne de « Séphadex CM »; (VIII) a été identifié par comparaison (chromatographie sur papier, spectre ultraviolet) avec un échantillon authentique. L'oxydation, catalysée par la potasse du sel de potassium de (VIII) par l'oxygène dans l'hexaméthylphosphotriamide ([9]) nous a conduits à (XI) avec un bon rendement.

Le traitement de (XI) par l'ammoniaque selon ([7]) a fourni la guanosine-^{14}C-2 (III), avec un rendement global de l'ordre de 30 % par rapport à $^{14}CS_2$. 50 % environ du $^{14}CS_2$ mis en œuvre est récupéré et peut être réutilisé.

A notre connaissance, la préparation de $^{14}CS_2$ n'a pas encore été décrite. Le sulfure de carbone ^{14}C nécessaire à cette étude a été obtenu avec un rendement de 75 % par rapport à l'acétylène, par action du soufre sur l'acétylène ^{14}C à 485°C pendant 10 h selon une adaptation de [([10]), ([11])].

Un mécanisme plausible pour la formation de (I), (II) et (VIII) donné ci-dessous (avec $^{14}CO_2$ comme exemple) implique la formation intermédiaire d'un carbamate ou d'un thiocarbamate de TMS.



En effet, Breederveld ([12]) a montré que CO_2 et CS_2 forment avec les N, N-diéthyltriméthylsilylamines des carbamates et thiocarbamates. La cyclisation du carbamate intermédiaire serait pratiquement totale car par acidification du produit réactionnel le dégagement de $^{14}CO_2$ est négligeable.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) E. SHAW, *J. Biol. Chem.*, 185, 1950, p. 439.

(2) A. YAMAZAKI, I. KUMASHIRO et T. TAKENISHI, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3258.

(3) L. BIRKOFER, H. P. KÜHLTHAU et A. RITTER, *Chem. Ber.*, 93, 1960, p. 2810.

(4) C. C. SWEELEY, R. BENTLEY, M. MAKITA et W. W. WELLS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 2497.

(5) Y. SASAKI et T. HASHIZUME, *Anal. Biochemistry*, 16, 1966, p. 1.

(6) J. F. KLEBE, H. FINKBEINER et D. M. WHITE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3390.

(7) Y. YAMAZAKI, I. KUMASHIRO et T. TAKENISHI, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 3032.

(8) M. IKEHARA et H. TADA, *Chem. Pharm. Bull.* (Tokyo), 11, 1963, p. 1102.

(9) T. J. WALLACE et A. SCHRIESHEIM, *Tetrahedron*, 21, 1965, p. 2271.

(10) J. B. PEEL et P. L. ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 2068.

(11) A. VON VAJDAFFY, D. R. P. n° 469.839, *F. R. D. L.*, 16, 1929, p. 315.

(12) H. BREEDERVELD, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 81, 1962, p. 276.

(*Service des Molécules marquées,*
C. E. N.-Saclay,
B. P. n° 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Photodécarboxylation d'esters polyarylcyclopentadiéniques.* Note (*) de MM. **Jean-Jacques Basselier** et **Jean-Claude Cherton**, transmise par M. Henri Normant.

Par irradiation de leurs solutions benzéniques, les esters 1 *a* et 1 *b* conduisent respectivement aux hydrocarbures 3 *a* et 3 *b*. La formation du radical pentaphénylcyclopentadiényle 2 a été mise en évidence au cours de ces irradiations. Lorsque la réaction est effectuée dans le cumène comme solvant, l'hydrocarbure 4 est obtenu.

Aubry [(1), (2)] avait montré que l'irradiation de l'éther méthylique du pentaphénylcyclopentadiénol provoquait une photolyse conduisant respectivement au pentaphénylcyclopentadiène 4 et au formaldéhyde. Des études ultérieures (3) avaient confirmé ce résultat sans toutefois permettre d'élucider le mécanisme de la réaction. Par ailleurs, il avait été observé au laboratoire (4) en série cyclopentadiénophénanthrénique une photolyse analogue précédée toutefois d'une photoisomérisation.

Pour notre part, nous avons procédé à l'irradiation à l'aide d'une lampe à arc de mercure haute pression, d'une solution benzénique de l'acétate 1 *a* du pentaphénylcyclopentadiénol soigneusement dégazée (5). Cette irradiation conduit, d'une part, au gaz carbonique (81 %) caractérisé sous forme de carbonate de baryum et d'autre part, au méthylpentaphénylcyclopentadiène 3 *a* (80 %), ($C_{36}H_{28}$, F_{inst} 162-164°C). La structure de ce composé nouveau est en accord avec les données spectroscopiques : absorption ultra-violette (λ_{max} 330 nm, $\log \varepsilon_{max}$ 3,9 et λ_{max} 245 nm, $\log \varepsilon_{max}$ 4,44); spectre de R.M.N. [3 H(*s*) à $\delta = 1{,}70$ et 25 H aromatiques entre 6,6 et 7,5].

Pour confirmation, nous avons effectué une synthèse indépendante de cet hydrocarbure 3 *a* en faisant agir l'iodure de méthyle sur le pentaphénylcyclopentadiényl-lithium en solution dans le diglyme.

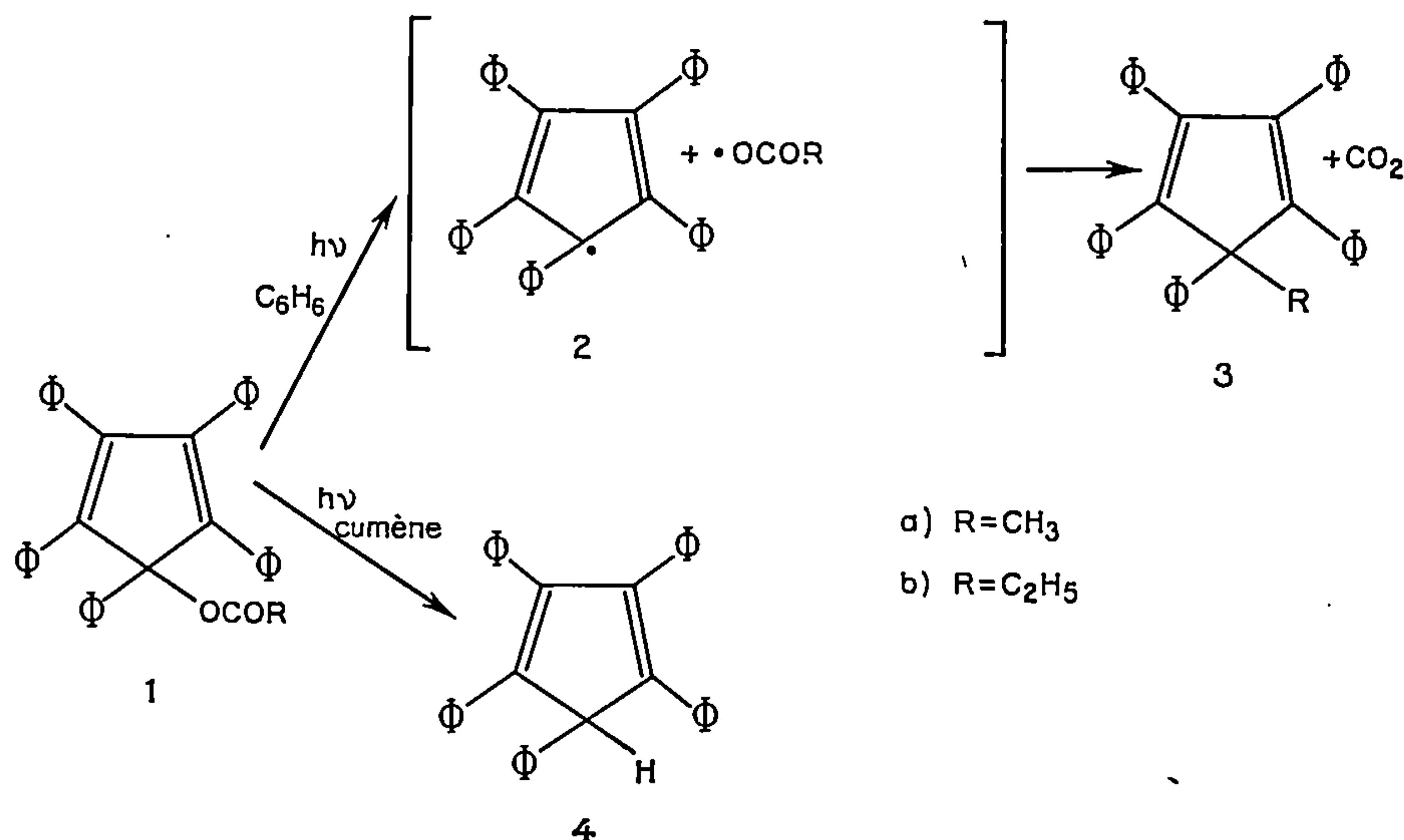
L'irradiation du propionate 1 *b* ($C_{38}H_{30}O_2$, F_{inst} 160-162°C), dans des conditions analogues aux précédentes, conduit de même, à côté du CO_2 (80 %) à l'éthylpentaphénylcyclopentadiène 3 *b* ($C_{37}H_{30}$, F_{inst} 174-176°C) dont la structure est établie par spectroscopie ultraviolette (λ_{max} 330 nm, $\log \varepsilon_{max}$ 3,90 et λ_{max} 245 nm, $\log \varepsilon_{max}$ 4,44) et par le spectre de R.M.N. (3 H, triplet centré à $\delta = 0{,}95$ et 2 H, quadruplet centré à $\delta = 2{,}25$). Là encore, une synthèse indépendante a été effectuée par action du bromure d'éthyle sur le pentaphénylcyclopentadiényllithium en solution dans le diglyme.

Il est à remarquer qu'au cours de ces irradiations se développe une intense coloration rouge (λ_{max} 585 nm) disparaissant rapidement par contact de la solution avec l'oxygène atmosphérique. Cette coloration est due à la présence du radical pentaphénylcyclopentadiényle 2 comme

le montre la comparaison du spectre ultraviolet ([6]) et du spectre de résonance paramagnétique électronique ([7]) de la solution irradiée avec les spectres ultraviolet et R.P.E. d'un échantillon authentique de ce radical préparé selon ([8]).

La présence du pentaphénylcyclopentadiényle lors de l'irradiation de l'acétate 1 *a* conduit à envisager une coupure radicalaire du genre de celles qui ont été postulées pour expliquer le comportement photochimique de certains esters [([9]), ([10])].

Cependant, la netteté de la photolyse des esters 1*a* et 1*b*, les rendements élevés avec lesquels sont obtenus les hydrocarbures 3 *a* (80 %) et 3 *b* (87 %) en dépit de la réactivité et de la fragilité des radicaux méthyle ou éthyle, laissent supposer une recombinaison très rapide des restes hydrocarbonés (effet de cage ou mécanisme concerté). Il n'est pas exclu que le pentaphénylcyclopentadiényle effectivement observé ne soit en fait qu'un « sous produit » de la réaction photochimique. Un argument plus convaincant de l'intervention d'un mécanisme radicalaire vient sans doute de l'irradiation de l'acétate dans le cumène, qui conduit, à côté de CO_2 (85 %), non plus au méthylpentaphénylcyclopentadiène 3 *a*, mais au pentaphénylcyclopentadiène 4 lui-même (50 %).



Ces observations suggèrent que la facilité avec laquelle se photolysent les esters pentaphénylcyclopentadiéniques est due à la stabilité particulière du radical pentaphénylcyclopentadiényle. On peut penser, en particulier, qu'il en est de même dans le cas des réactions photochimiques précédemment citées [([1]) à ([4])] d'autres dérivés cyclopentadiéniques, ce qui nous a amenés à reprendre ces études.

Par ailleurs, nous avons essayé de mettre en évidence l'intermédiaire excité responsable de la photodécarboxylation des esters, dont les spectres

de phosphorescence indiquent une énergie triplet de l'ordre de 67 kcal/mole. Des essais d'irradiation en présence de benzophénone et d'acétophénone montrent que ces sensibilisateurs n'accélèrent pas la réaction photochimique, l'acétophénone jouant d'autre part un rôle analogue à celui du cumène puisqu'on isole alors le pentaphénylcyclopentadiène 4. En outre, l'addition à la solution à irradier de composés susceptibles de désactiver une espèce excitée à l'état triplet ne ralentit pas la réaction. Il ne semble donc pas possible d'exclure *à priori* l'hypothèse que la photodécarboxylation observée est une réaction de l'état excité singulet des esters, ce que nous étudions actuellement.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) J. AUBRY, *Thèse*, Paris, 1957.
(2) CH. DUFRAISSE, A. ÉTIENNE et J. AUBRY, *Comptes rendus*, 234, 1954, p. 1170; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 21, 1954, p. 1201.
(3) G. RIO et A. RANJON, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2997.
(4) F. CAUMARTIN, *Thèse*, Paris, 1968.
(5) CH. DUFRAISSE, G. RIO et A. LIBERLES, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 1873.
(6) K. ZIEGLER et L. EWALD, *Ann.* 473, 1929, p. 163-193.
(7) W. BROSER, H. KURRECK et P. SIEGLER, *Chem. Ber.*, 98, n° 1, 1965, p. 11 à 23.
(8) K. ZIEGLER et B. SCHNELL, *Ann.*, 445, 1925, p. 266-282.
(9) J. G. CALVERT et J. N. PITTS Jr, *Photochemistry*, John Wiley, 1966, p. 434.
(10) J. S. KRULL, *Tetrahedron Letters*, n° 16, 1969, p. 1247.

(*Équipe de Recherches associée au C. N. R. S., Oxydation et Photooxydation, École Supérieure de Physique et Chimie industrielles,* 10, *rue Vauquelin,* 75-*Paris*, 5e).

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la conformation de méthyltétrahydrofurannes.* Note (*) de MM. Yves Infarnet, Jean-Claude Duplan, Jean Delmau et Jean Huet, présentée par M. Henri Normant.

Les différentes conformations du méthyl-3 tétrahydrofuranne, des diméthyl-3.4 tétrahydrofurannes *cis* et *trans* et du triméthyl-2.2.4 tétrahydrofuranne sont envisagées; le calcul des énergies de torsion permet de déterminer leur stabilité relative.

Les équilibres conformationnels, étudiés en R.M.N., permettent d'évaluer la différence d'énergie entre un méthyle axial et un méthyle équatorial en position 3 ainsi que l'énergie d'interaction diaxiale entre deux groupes méthyle d'un tétrahydrofuranne.

Dans le cadre de travaux relatifs aux dérivés tétrahydrofuranniques, nous nous sommes intéressés à la conformation des tétrahydrofurannes substitués; dans la présente Note nous indiquons les résultats obtenus pour les tétrahydrofurannes portant des groupements méthyle.

L'analyse conformationnelle des tétrahydrofurannes présente des difficultés du fait de l'absence de formes stables, dépourvues de tension, analogues à la forme chaise du cyclohexane.

Les conformations envisagées ont été définies à partir des formes enveloppe (C_s) et demi-chaise (C_2) données par Pitzer ([1]) pour le cyclopentane.

Par la suite, Hendrickson ([2]) a vérifié par le calcul que ces conformations figuraient parmi les conformations d'énergie minimale rencontrées au cours de l'itinéraire de pseudo-rotation du cyclopentane. A partir d'une forme initiale donnée, le retour à cette même forme s'effectue en passant par vingt conformations de même énergie tour à tour demi-chaise et enveloppe ([3]).

Pour chacune de ces formes, le remplacement dans le cycle d'un groupe méthylène par un atome d'oxygène modifie les énergies de torsion qui sont de la forme

$$V = \frac{V_0}{2}(1 + \cos 3\theta),$$

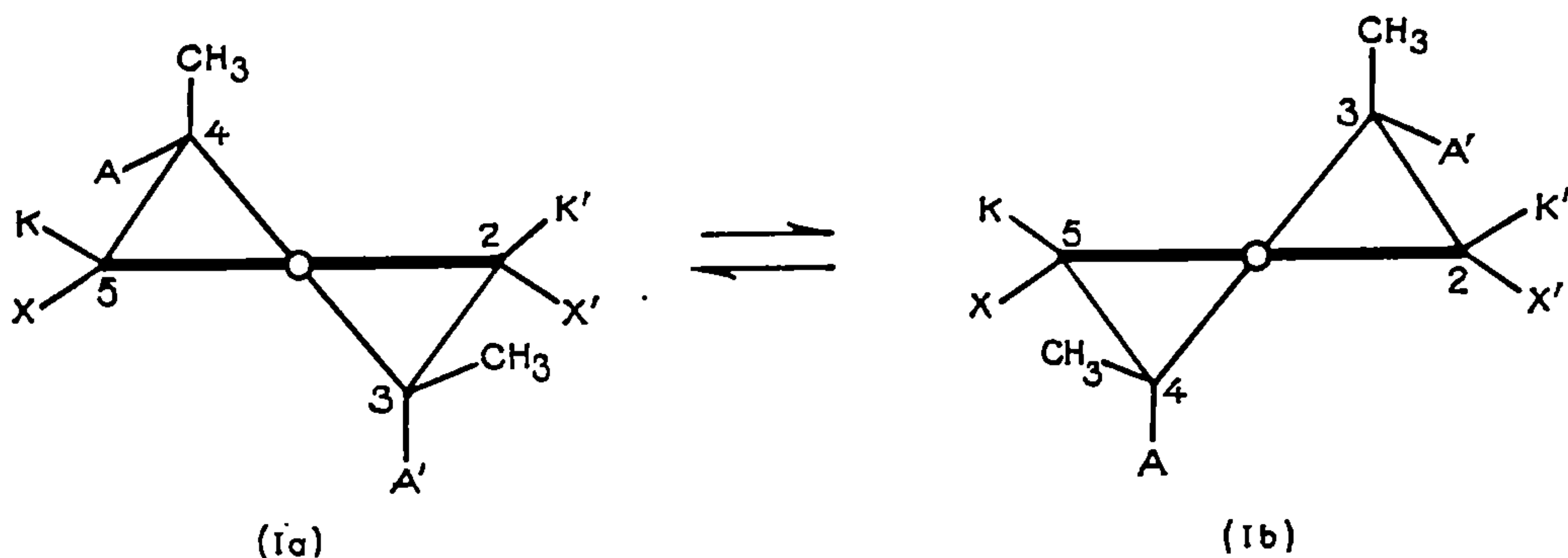
V_0 désignant suivant le cas l'énergie d'éclipse de deux hydrogènes de l'éthane ou l'éclipse d'un hydrogène avec un doublet de l'oxygène cyclique; il s'ensuit une stabilisation Δh du cycle tétrahydrofurannique par rapport au noyau cyclopentanique. On retiendra pour V_0 les énergies d'éclipse obtenues à partir des barrières de potentiel des composés acycliques ([4]).

Dans le cas des dérivés substitués, il convient de tenir compte en outre des énergies d'éclipse introduites par les substituants; d'où apparition d'un supplément d'énergie ΔE du tétrahydrofuranne substitué par rapport au tétrahydrofuranne non substitué.

La variation de l'énergie entre un tétrahydrofuranne substitué et le cyclopentane sera donc mesurée par la valeur $\Delta h + \Delta E$.

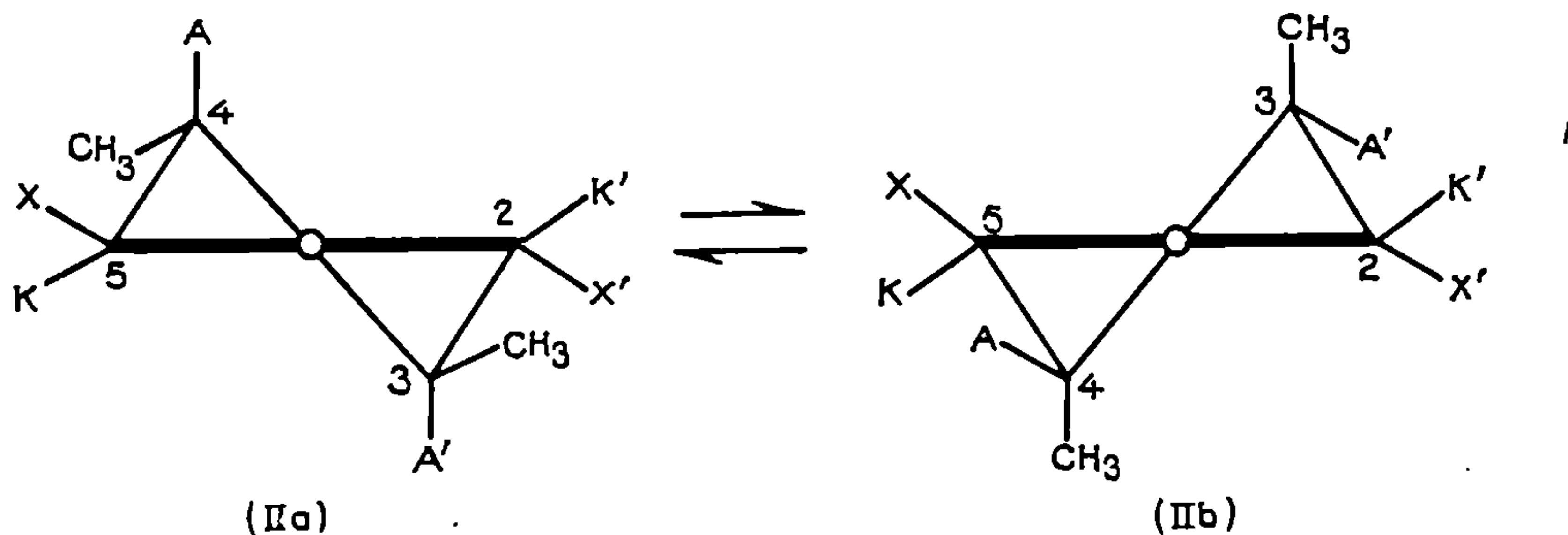
Pour chaque cas étudié on trouve que la forme la plus stable correspond à une forme demi-chaise dans laquelle les atomes de carbone C_3 et C_4 sont situés de part et d'autre du plan moyen : il en résulte un équilibre conformationnel. Le détail de cette étude sera publié ultérieurement.

Diméthyl-3.4 *tétrahydrofuranne* cis. — Dans ce cas, l'équilibre conformationnel (I*a*)⇌(I*b*) correspond à 50 % de chaque forme :



L'échange entre (I*a*) et (I*b*) assure l'équivalence des groupes méthyle, des protons *cis* en 2 et 5 et des protons en 3 et 4; le spectre observé est du type AA'KK'XX'.

Diméthyl-3.4 *tétrahydrofuranne* trans. — Les deux conformations en équilibre (II *a*) et (II *b*) ont un axe de symétrie passant par l'oxygène et le milieu de la liaison C_3—C_4, ce qui entraîne l'équivalence chimique des protons *trans* en 2 et 5; le spectre est donc encore du type AA'KK'XX'.



L'équilibre conformationnel a été étudié par résonance magnétique nucléaire, le dosage étant effectué à partir des constantes de couplage :

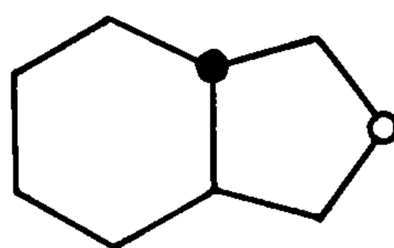
$$J_{AK} = x\,(J_{AK})_{IIa} + (1 - x)\,(J_{AK})_{IIb}, \quad (1)$$

avec

$$(J_{AK})_{IIa} = J_{aa} \quad \text{et} \quad (J_{AK})_{IIb} = J_{ee}.$$

J_{aa} peut être obtenu directement à partir de l'hexahydrophtalanne *trans* (III) dans lequel la fusion diéquatoriale interdit l'échange; on y trouve $J_{aa} = 11{,}2$ Hz.

J_{ee} peut être obtenu, soit à partir de l'hexahydrophtalanne *cis*, soit à partir du diméthyl-3.4 tétrahydrofuranne *cis*; nous avons préféré utiliser ce dernier composé : la relation (1) conduit dans ce cas à J_{ee} = 0,8 Hz.

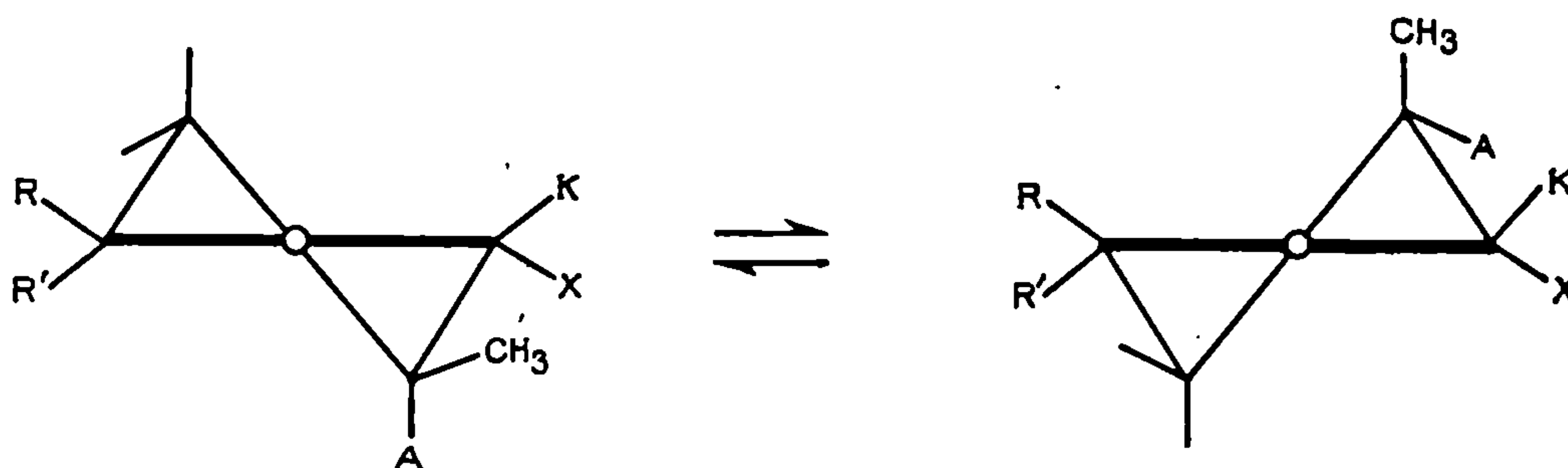


(III)

A partir de la valeur observée de J_{AK}, on détermine le pourcentage des conformères en présence :

$$(\mathrm{II}a) = 68 \pm 4\% \quad \text{et} \quad (\mathrm{II}b) = 32 \pm 4\%.$$

Méthyl-3 tétrahydrofuranne. — Le dosage effectué à partir de la relation (1) conduit à 58 % de forme (IV*a*) et 42 % de forme (IV*b*) avec une erreur de 4 %.



(IVa), R = R' = H (IVb), R = R' = H
(Va), R = R' = CH3 (Vb), R = R' = CH3

Triméthyl-2.2.4 tétrahydrofuranne. — Le dosage effectué comme précédemment conduit à 78 ± 4 % de conformère (V*a*).

Énergies d'interaction. — Les principaux résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Composés.	δX (10⁻⁶).	δK (10⁻⁶).	δA (10⁻⁶).	J_{A-K} (Hz).	J_{A-X} (Hz).	ΔG (kcal/mole) (310°K).
(I).........	3,82	3,31	2,20	6,0	6,5	–
(II).........	3,86	3,19	1,68	7,9	6,7	0,45
(III).......	3,76	3,12	1,17	11,2	7,2	–
(IV)........	3,76	3,14	2,21	6,85	6,4	0,20
(V).........	3,92	3,29	2,38	8,9	6,8	0,78

A partir des équilibres précédents nous avons déterminé la valeur des interactions non liées. Par suite de la symétrie des groupes méthyle, il n'y a pas de variation d'entropie entre les deux conformères; la variation d'énergie libre est donc égale à la variation d'enthalpie.

Ainsi, dans le cas de l'équilibre (II*a*)⇌(II*b*), la différence d'enthalpie vaut

$$\Delta G = \Delta H = 2\,\Delta H\,(CH_{3a} - H_a) - \Delta H\,(CH_{3e} - CH_{3e}) = 0{,}45 \pm 0{,}10 \text{ kcal/mole},$$

ΔH (CH_{3a}-H_a) correspondant à une interaction de type-1.3 entre un méthyle axial et un hydrogène axial dans (II*b*) et ΔH (CH_{3e}-CH_{3e}) à une interaction gauche entre groupes méthyle voisins dans (II*a*).

Pour l'équilibre (IV*a*)⇌(IV*b*), nous avons

$$\Delta G = \Delta H = \Delta H\,(CH_{3a} - H_a) = 0{,}20 \pm 0{,}10 \text{ kcal/mole}.$$

Cette valeur montre que l'interaction gauche dans (II*a*) était négligeable et que l'on a

$$\Delta H\,(CH_{3a} - H_a) = 0{,}20 \pm 0{,}10 \text{ kcal/mole}.$$

A partir de l'équilibre (V*a*)⇌(V*b*), on obtient

$$\Delta G = \Delta H = \Delta H\,(CH_{3a} - CH_{3a}) - \Delta H\,(CH_{3a} - H_a) = 0{,}78 \pm 0{,}07 \text{ kcal/mole}.$$

L'interaction-1.3 diaxiale ΔH (CH_{3a}-CH_{3a}) entre groupes méthyle est donc de l'ordre de $1 \pm 0{,}1$ kcal/mole.

Ces interactions sont nettement plus faibles que celles observées en série cyclohexanique; la forme demi-chaise du cycle est à l'origine de ces résultats : les liaisons axiales en 2 et 4 ne sont plus parallèles et tendent ainsi à éloigner les atomes d'hydrogène et les groupes méthyle qui donnent lieu aux interactions-1.3.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

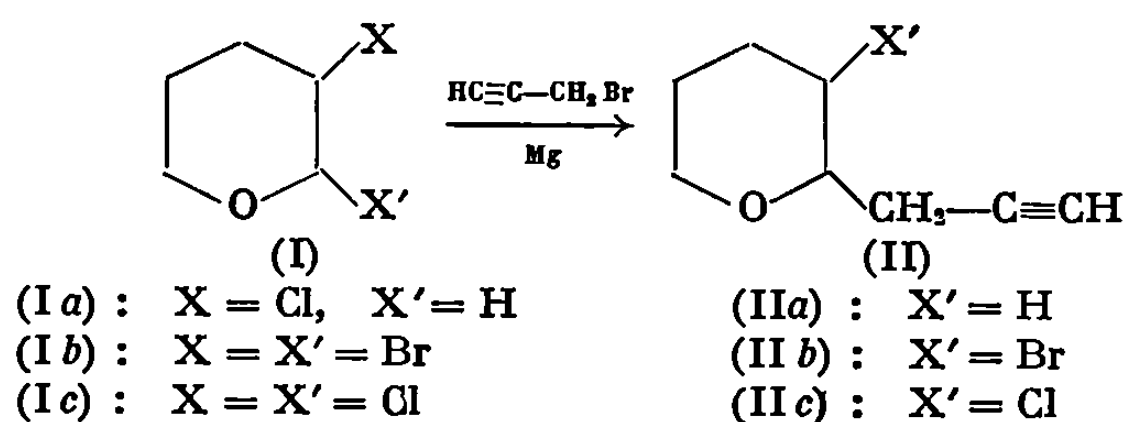
(1) K. S. Pitzer et W. E. Donath, *J. Amer. chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3213.
(2) J. B. Hendrickson, *J. Amer. chem. Soc.*, 83, 1961, p. 4537.
(3) C. Ouannes et J. Jacques, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3601.
(4) E. L. Eliel, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, Mc Graw-Hill Book Company, Inc., 1962, p. 134.

(*Département de Chimie organique,*
Laboratoire de Chimie organique IV
et Laboratoire de Spectroscopie hertzienne,
E.S.C.I.L.,
43, boulevard du Onze-Novembre 1918,
69-Villeurbanne, Rhône.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de composés tétrahydropyranniques à chaîne latérale acétylénique : application à la synthèse de l'époxy-9.13 tridécène-4 ol-1 trans.* Note (*) de MM. **Jack Cousseau** et **Lucien Gouin**, présentée par M. Henri Normant.

Les réactifs de Grignard acétyléniques issus du propargyl-2 tétrahydropyranne et des propargyl-2 halo-3 tétrahydropyrannes (Hal = Br ou Cl) et condensés respectivement avec les dihalo-2.3 tétrahydropyrannes (Hal = Br ou Cl) et le chloro-2 tétrahydropyranne conduisent aux diépoxy-1.5.9.13 halo-4 tridécynes-6 (ou 7). Les dérivés saturés venant de l'hydrogénation catalytique des composés acétyléniques précédents permettent une synthèse facile de l'époxy-9.13 tridécène-4 ol-1 *trans*.

Le réactif de Grignard issu du bromure de propargyle, préparé selon la méthode de M. Gaudemar ([1]) et condensé avec les dérivés mono et dihalogénés du tétrahydropyranne (I) conduit à la formation de propargyl-2 halo-3 tétrahydropyrannes (II) :



Ces composés (II) sont constitués d'un mélange de forme acétylénique et de forme allénique, mis en évidence par spectroscopie infrarouge : $\nu_{C\equiv C} = 2\,220\ cm^{-1}$, $\nu_{C=C=C} = 1\,950\ cm^{-1}$, la forme acétylénique étant prépondérante.

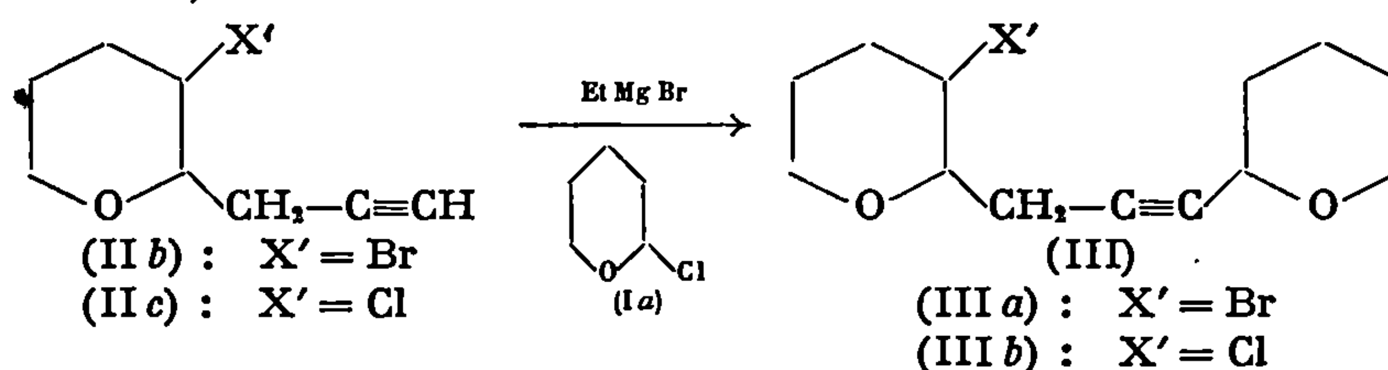
Il faut noter également que le composé bromé (II *b*) et le composé chloré (II *c*) présentent un nombre d'isomères importants, inséparables par distillation mais mis en évidence par C.P.V., et dus aux diverses conformations possibles venant des positions axiales et équatoriales de l'halogène et du radical propargylique sur le noyau tétrahydropyrannique, en plus de l'isomérie propargylallénique déjà signalée.

Néanmoins, dans la suite de ce travail, les composés (II) ont été utilisés tels quels après distillation.

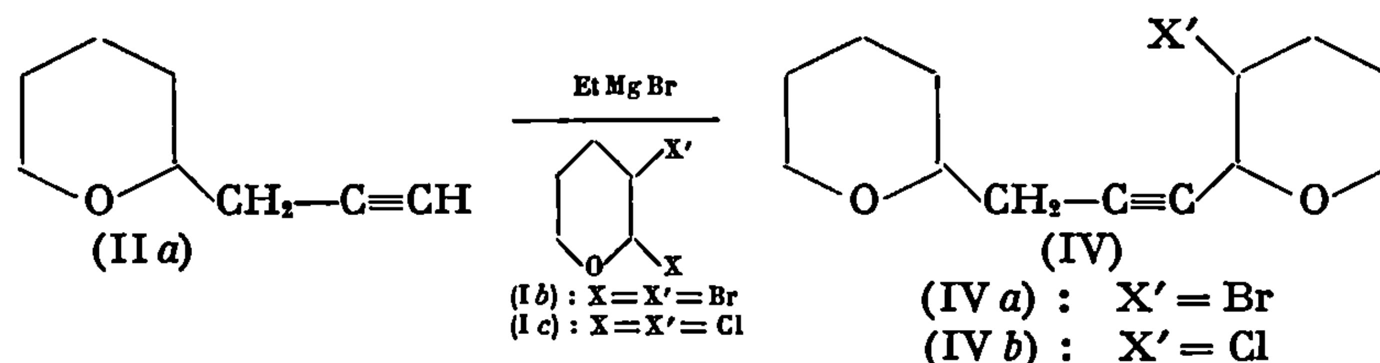
Ces composés (II), transformés d'abord en réactifs de Grignard acétyléniques par réaction d'échange halogène-métal avec le bromure d'éthyl-

magnésium, sont condensés avec les produits (I) en milieu éther anhydre, et peuvent ainsi conduire à deux familles de composés :

— soit les diépoxy-1.5.9.13 halo-4 tridécynes-7 (III) :



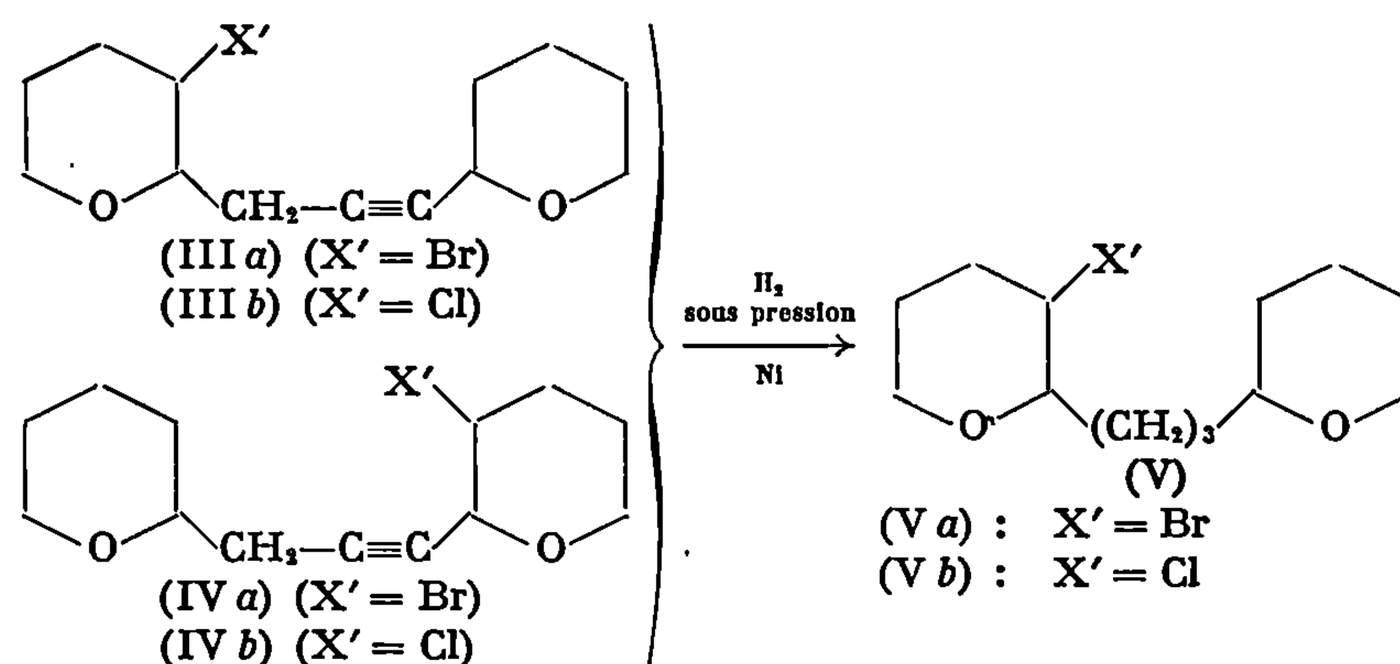
— soit les diépoxy-1.5.9.13 halo-4 tridécynes-6 (IV) :



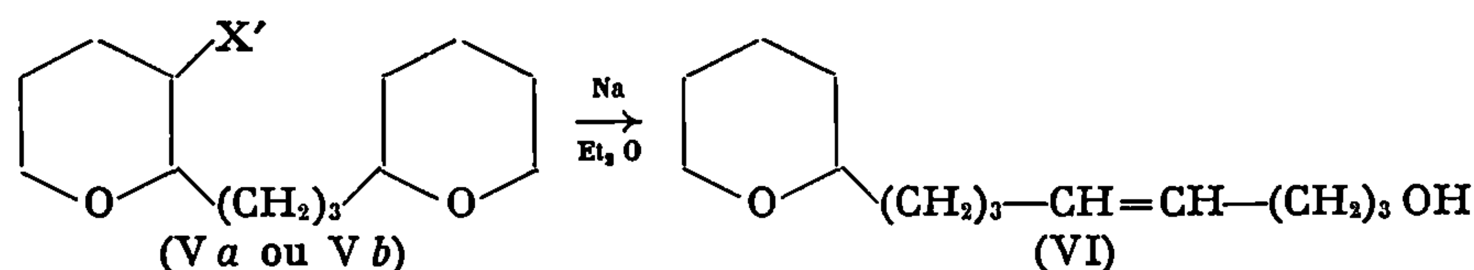
Ces composés (III) et (IV) ne présentent pas de forme allénique.

Il est à noter que le rendement moyen de ces réactions exprimé par rapport aux produits (II) engagés ne dépasse pas 60 %, tandis que l'on récupère une quantité non négligeable de composé (II) dans lequel la forme allénique est prépondérante.

On soumet ensuite ces divers composés (III) et (IV) à une hydrogénation sous pression, à température ambiante, en présence de nickel Raney, et en milieu alcoolique. La saturation complète de la triple liaison acétylénique est difficile et nécessite deux hydrogénations successives; toutefois, il est difficile d'éviter une certaine hydrogénolyse. Pour toutes ces raisons, le rendement global ne dépasse pas 50 % pour deux hydrogénations successives. Nous obtenons ainsi les diépoxy-1.5.9.13 halo-4 tridécanes (V) :



Enfin, ces derniers composés (V) traités par le sodium pulvérisé en milieu éther anhydre, selon une technique connue ([2]) conduisent à l'époxy-9.13 tridécène-4 ol-1 *trans* (VI) :



La structure *trans* de l'alcool éthylénique (VI) est confirmée par spectroscopie infrarouge, et ce produit est caractérisé par son acétate (VII).

Les constantes de l'ensemble de ces produits sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.

N°	Formule brute.	n_D^t.	d_4^t.	É (°C/mm Hg).
(II *a*)	$C_8H_{12}O$	*Voir* ([3])	*Voir* ([3])	
(II *b*)	$C_8H_{11}BrO$	$1,5175^{22}$	$1,3613^{22}$	$110-111_{18}$
(II *c*)	$C_8H_{11}ClO$	$1,4884^{22}$	$1,1281^{22}$	$70-103_{13}$
(III *a*)	$C_{13}H_{19}BrO$	$1,5234^{22}$	$1,3089^{22}$	$187-192_{10}$
(III *b*)	$C_{13}H_{19}ClO$	$1,5013^{22}$	$1,1172^{22}$	$183-185_{15}$
(IV *a*)	$C_{13}H_{19}BrO$	$1,5225^{26}$	$1,3097^{24}$	$187-190_{8}$
(IV *b*)	$C_{13}H_{19}ClO$	$1,5002^{26}$	$1,1162^{26}$	$179-180_{9}$
(V *a*)	$C_{13}H_{23}BrO$	$1,4925^{23,5}$	$1,1857^{26}$	$183-187_{18}$
(V *b*)	$C_{13}H_{23}ClO$	$1,4815^{22}$	$1,0483^{22}$	$177-179_{19}$
(VI)	$C_{13}H_{24}O_2$	$1,4815^{15,5}$	$0,951^{18,5}$	$164-166_{8}$
(VII)	$C_{15}H_{26}O_3$	$1,4645^{22}$	$0,9729^{23}$	$186-188_{20}$

(*) Séance du 24 novembre 1969.

([1]) M. Gaudemar, *Ann. Chim.*, 1956, p. 161.
([2]) O. Riobé, *Ann. Chim.*, 4, 1949, p. 593.
([3]) L. Gouin, M. C. Faroux et O. Riobé, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2320.

(*Laboratoire de Chimie organique, Collège Scientifique Universitaire, Campus de Belle-Beille*, B. P. n° 2001, *49-Angers, Maine-et-Loire.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude cinétique des synthèses diéniques par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie.* Note (*) de Mlle **Mireille Harmelin**, MM. **Clément Duval** et **Nguyen Dat Xuong**, présentée par M. Léon Velluz.

Enregistrement automatique des phénomènes thermiques apparaissant au cours de la formation des dérivés caractéristiques en chimie organique et biologique, en phase solide ou solide-liquide, à l'échelle du milligramme, sans solvant et sans recristallisation.

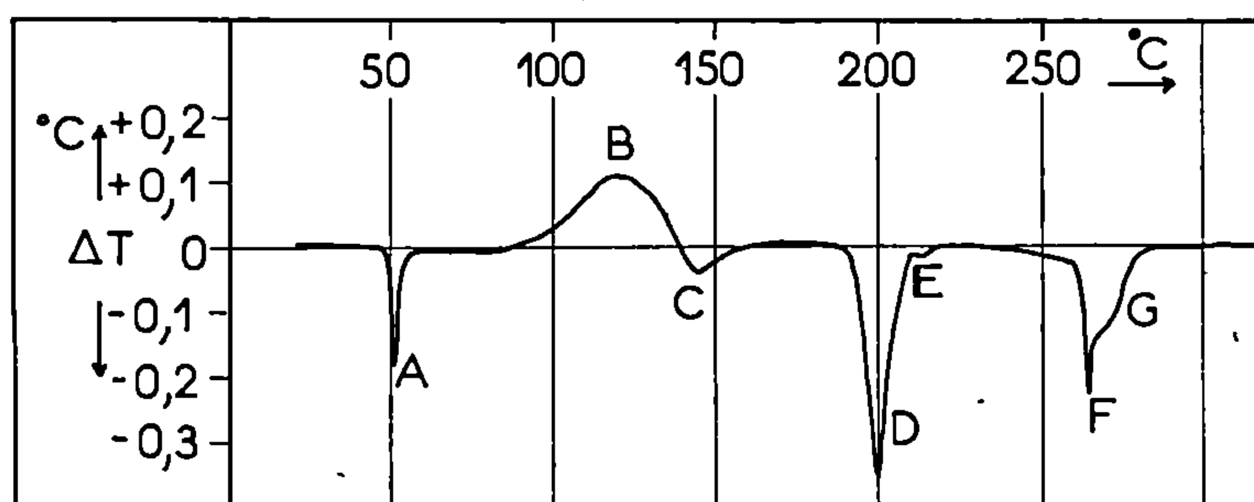
La réaction de Diels-Alder [(1), (2)] repose sur l'addition d'un composé ayant une double ou triple liaison avec un diénophile à double liaison conjuguée en position 1.4 et conduit à un dérivé cyclique dont le noyau possède 6 atomes de carbone. Cette condensation est généralement exothermique : nous avons mis à profit ce dégagement de chaleur pour suivre en continu la synthèse diénique par analyse thermique différentielle.

Parmi les nombreux résultats expérimentaux déjà acquis, et pour étayer le mode opératoire adopté, nous avons choisi l'expérience classique, décrite en 1938 par C. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz (3). Ces auteurs ont chauffé à l'ébullition, pendant 10 mn, un mélange d'anhydride maléique et d'anthracène, dissous dans du xylène. Recristallisé dans du dioxanne, le condensat se présente sous forme de fins cristaux, fondant instantanément à 267°C. Par contre, chauffé progressivement sur bloc Maquenne doré ou sous vide, il se transforme, sans décomposition et sans perte de poids, en un feutrage de longues aiguilles (F 267°C).

La courbe d'analyse thermique différentielle (A. T. D.) enregistrée au cours de la condensation des mêmes constituants nous a permis, d'une part, de confirmer les précédentes observations, et, d'autre part, de déterminer les conditions optimales pour obtenir un rendement quantitatif, sans avoir recours ni à un solvant servant de milieu réactionnel, ni à une recristallisation subséquente.

L'étude cinétique par A.T.D. a été effectuée avec un appareil « *Bureau de Liaison* » équipé d'une sonde semi-micro en platinel et utilisant des microcreusets d'une capacité de 6 μl. Dans ces conditions, les prises d'essai sont de l'ordre de 0,5 à 5 mg et la sensibilité, de 20 μV pour une déviation à pleine échelle, décèle avec facilité des variations de 1/50 de degré. Un couvercle, serti, en clinquant de platine, assure une étanchéité presque complète du microcreuset et évite la volatilisation de l'anhydride maléique après sa fusion ou le départ rapide des constituants volatils.

La courbe représentée sur la figure est obtenue avec un mélange équimoléculaire d'anhydride maléique et d'anthracène, pour une vitesse



d'échauffement de 5°/mn et pour une prise d'essai de 4 à 5 mg. L'intensité du signal ΔT est rapportée à 1 mg de mélange réactionnel. Ont été caractérisés les phénomènes suivants :

— région A : fusion de l'anhydride maléique;

— région B : effet exothermique correspondant à la réaction d'addition entre l'anhydride maléique et l'anthracène;

— région C : pic endothermique décelant le départ de l'anhydride maléique excédentaire;

— région D : pic endothermique réversible au refroidissement;

— région E : pic endothermique dû au départ de l'anthracène en excès;

— région F : pic endothermique donnant le point de fusion du condensat formé;

— région G : pic de dissociation du condensat avec départ d'anhydride maléique et d'anthracène.

Après ce dernier pic, le microcreuset devient complètement vide.

Le point de fusion instantanée du condensat a été également déterminé avec un microscope à platine chauffante. La valeur trouvée de 267,5 °C est à rapprocher de celle déduite de notre courbe d'A.T.D. (F 262-264°C) et de celle de C. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz (F 267°C).

Parallèlement, le produit d'addition a été préparé sur une thermobalance en maintenant en thermostat à 120°C le même mélange réactionnel mais avec un excès d'anhydride maléique d'environ 35 %. Ainsi obtenu et étudié par A.T.D., il ne laisse apparaître que la dérive endothermique juste avant 260°C, le pic de fusion F et celui de dissociation G.

Appliquée à l'étude cinétique des synthèses diéniques, l'A.T.D. présente de nombreux avantages :

— détermination de la température optimale de la réaction d'addition à partir des caractéristiques du phénomène exothermique;

— détermination du point de fusion du condensat, sans limitation de température (jusqu'à 1200°C, dans le cas de notre appareillage), avec une grande précision (1 à 2° près) et surtout, sans avoir besoin d'isoler, de recristalliser le produit d'addition;

— détermination de la température de dissociation du condensat;
— détection des phénomènes d'isomérie ou d'allotropie éventuels;
— évaluation semi-quantitative (après étalonnage de l'appareil d'A.T.D.) du rendement de la réaction et de la chaleur de formation du condensat, en utilisant l'aire des pics caractéristiques.

En outre, notre technique permet d'opérer avec seulement quelques milligrammes de mélange réactionnel, d'éviter les pesées et surtout les recristallisations parfois longues et difficiles.

Certes, l'A.T.D. trouve maintes utilisations en chimie minérale pour suivre les réactions en phase solide ou fondue, pour caractériser les pics formés, pour déterminer les domaines de stabilité thermique, etc. Par contre, ses applications en chimie organique semblent encore peu répandues [(4), (5), (6)]. Il nous a paru intéressant de rappeler avec cet exemple simple de synthèse diénique les avantages essentiels de cette méthode. Une étude approfondie sera présentée à la 3e Conférence de Chimie analytique de la Société chimique hongroise (I.U.P.A.C.), Budapest, 24-29 août 1970.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) O. Diels et K. Alder, *Ann. Chem.*, 460, 1928, p. 98 et 470, 1929, p. 62; *Chem. Ber.*, 62, 1929, p. 2087.
(2) M. C. Kloetzel, *Org. React.*, 4, 1948, p. 1; H. L. Holmes, *Ibid.*, 4, 1948, p. 60; L. W. Butz, *Ibid.*, 5, 1949, p. 136.
(3) C. Dufraisse, L. Velluz et Mme L. Velluz, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1938, p. 1073.
(4) M. Mikhailov, K. H. R. Budevska et A. A. Berlin, *C. R. Acad. Bulg. Sc.*, 19, 1966, p. 909.
(5) A. V. Fuzhenkova et B. A. Arbuzov, *Zh. Obsch. Khim.*, 38, 1968, p. 421.
(6) E. J. Barrett, H. W. Hoyer et A. V. Santoro, *Tetrahedron Lett.*, 5, 1968, p. 603.

(*Laboratoire de Recherches microanalytiques,*
E. N. S. C. P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e
et *Institut de Chimie des Substances naturelles,*
C. N. R. S.,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude par diffraction d'électrons lents de surfaces vicinales. Diagrammes pour des surfaces comportant des marches complexes.* Note (*) de M. **Gordon E. Rhead** et Mme **Janine Perdereau**, présentée par M. Georges Chaudron.

Des diagrammes de diffraction d'électrons lents obtenus pour des surfaces comportant des marches monoatomiques d'orientations complexes sont interprétés par l'analyse précédemment décrite (2). La stabilité de ces surfaces vis-à-vis du bombardement ionique et du traitement thermique ainsi que l'adsorption d'oxygène sont étudiées.

Dans des Notes précédentes [(1), (2)] nous avons présenté et discuté des diagrammes de diffraction d'électrons lents (D.E.L.) de surfaces monocristallines de cuivre vicinales, orientées le long de la zone $\langle \bar{1}10 \rangle$ et proches du pôle (100). Nous présentons ici les résultats relatifs à des orientations le long d'autres zones. La figure 1 présente les orientations cristallographiques des surfaces étudiées, cette Note est relative aux orientations O, E, F, G, J, K, L.

La figure 2 (A, B, C) montre le type de diagramme obtenu pour les orientations E, F, G. Ces diagrammes sont à comparer aux diagrammes B et C de la Note (1). Les paires de taches dont nous avons signalé l'existence dans la Note (1), sont alignées dans la direction correspondant aux normales aux marches monoatomiques, représentatives de la surface. Les diagrammes sont facilement interprétés par l'analyse précédente (2). Le modèle de marches régulièrement espacées et de crans, rend bien compte des diagrammes de diffraction observés.

Les orientations J, K, L donnent des diagrammes semblables à ceux de G mais avec un espacement entre les taches correspondant à l'écart angulaire par rapport au plan (100). On voit qu'il n'est pas du tout difficile d'obtenir des diagrammes de diffraction pour des surfaces très désorientées par rapport au plan simple. Nous pouvons en conclure que les études par D.E.L. peuvent être facilement étendues à une orientation quelconque.

Stabilité des surfaces sous bombardement ionique et chauffage. — Les diagrammes de diffraction caractéristiques des surfaces vicinales propres sont obtenus après des cycles de bombardement d'ions argon et de chauffage d'une durée de 2 h. Il apparaît que ces opérations de nettoyage ne modifient pas la structure des surfaces.

Des bombardements prolongés, sans chauffage, d'une durée de 2 h, ont conduit à un résultat surprenant. Les surfaces vicinales donnent des

diagrammes, avec des taches fines, légèrement différents de ceux des surfaces propres après chauffage. Cependant, les surfaces de bas indices, dans les mêmes conditions, donnent un diagramme comprenant des taches très larges et diffuses. Ce type de diagramme a toujours été noté caractéristique de surface perturbée [(3), (4)]. Le diagramme de la figure 3, pris à 126 V, montre cependant que toutes les taches ne sont pas diffuses; les taches 01 sont diffuses alors que les taches 11 sont nettes (indice relatif à la maille simple carrée). Ces observations sont facilement interprétées à partir de l'analyse précédente. Les taches diffuses peuvent être expliquées

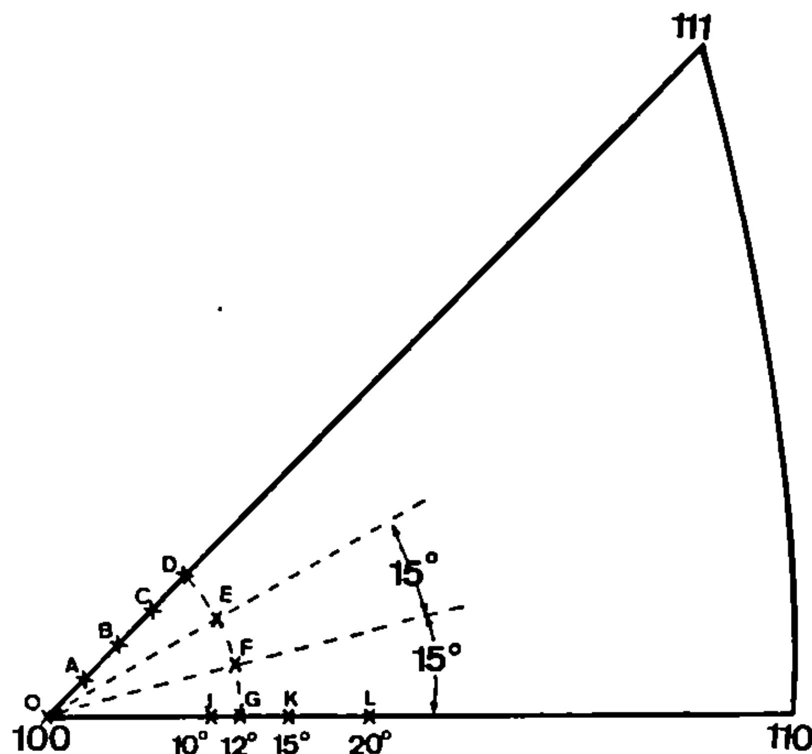


Fig. 1. — Orientation des surfaces vicinales étudiées dans ce travail. [Les orientations ABCD font le sujet des Notes précédentes (1), (2).]

par la présence de marches avec une large gamme d'espacement et dans toutes les directions. Autrement dit, les surfaces de bas indices sont décomposées en cavités et bosses de surfaces vicinales de toutes orientations, faisant un petit angle avec les plans simples. La comparaison de la figure 3 avec la figure 2 (A, B, C) et les diagrammes B et C de la Note (1), toutes prises à la même tension, rend cette interprétation claire. Quand la longueur d'onde varie, les taches du diagramme de la figure 3 passent par des positions successives où elles sont fines ou diffuses, de la même façon que l'on passe des taches simples aux taches doubles, dans le cas d'une surface vicinale.

L'apparente stabilité des surfaces vicinales elles-mêmes par rapport au bombardement d'ions argon doit être due à un rapide réarrangement de ces surfaces, les marches et crans fournissant des atomes diffusants. Le chauffage des échantillons à environ 800°C durant quelques minutes, suivi d'un refroidissement rapide, ne produisait aucun changement notable dans les diagrammes de diffraction.

Adsorption sur les surfaces vicinales. — Nous avons entrepris des études d'adsorption de l'oxygène sur les surfaces vicinales. Il y a des différences prononcées dans le comportement des différentes orientations.

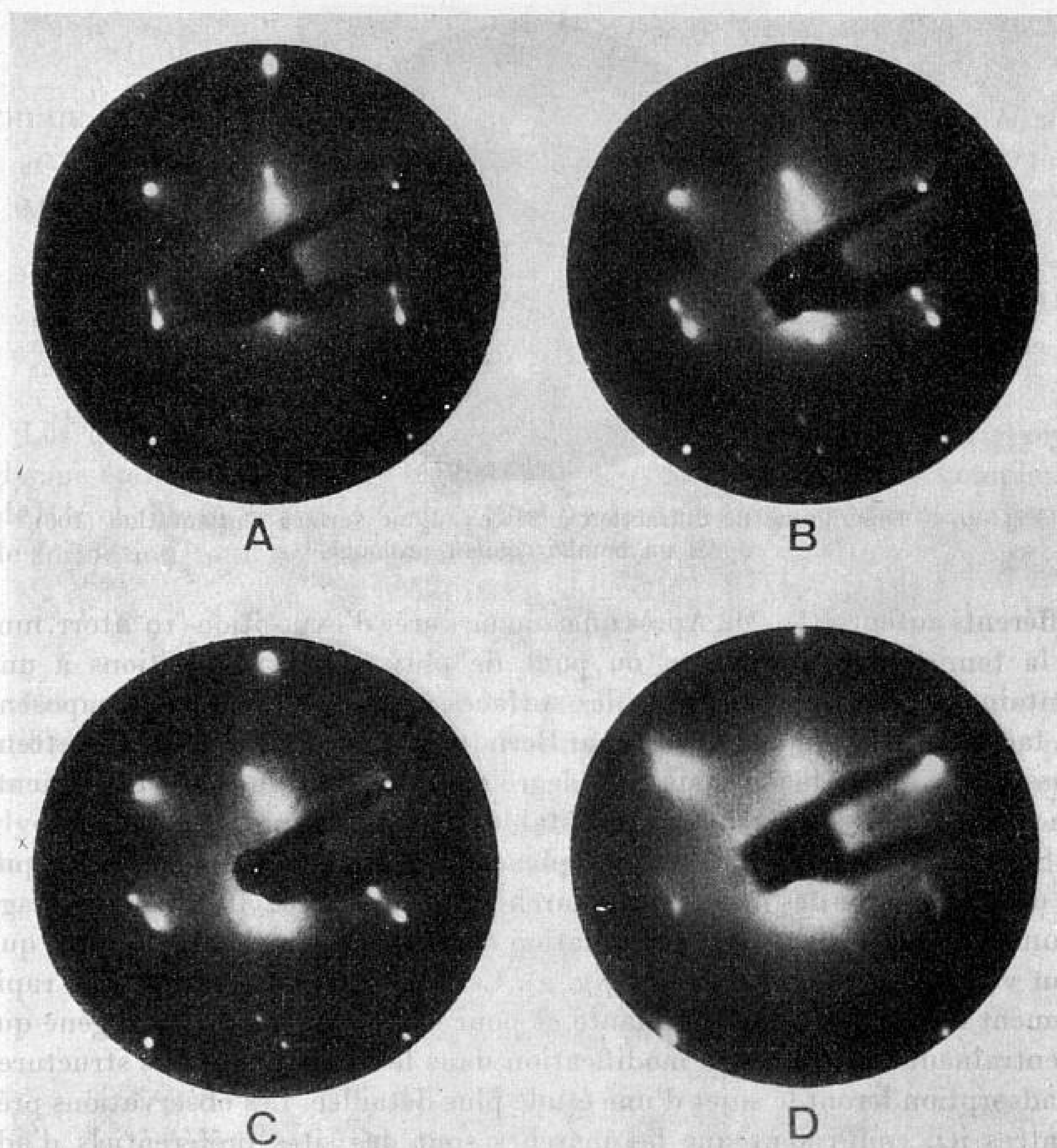


Fig. 2. — Diagrammes de diffraction à 126 eV.
(A) Orientation E; (B) Orientation F; (C) Orientation G;
(D) Orientation F après exposition à l'oxygène :
le diagramme montre la décomposition en marche ⟨10⟩.
Le centre des diagrammes est au-dessous du porte-échantillons,

En particulier, plus l'écart angulaire de la surface par rapport au plan simple est grand, plus la vitesse de réaction avec le gaz adsorbé est rapide.

L'adsorption sur les faces vicinales entraîne d'abord un étalement des taches suivi de l'apparition des taches supplémentaires. Ces changements ont lieu avant qu'il n'y ait aucune modification notable dans le diagramme de diffraction des surfaces propres de bas indice. Les taches supplémentaires des diagrammes des surfaces vicinales se déplacent en zigzag de la même façon que les taches pour les surfaces propres. Pour les surfaces de bas indice nous avons observé la même série de diagrammes que celle décrite par

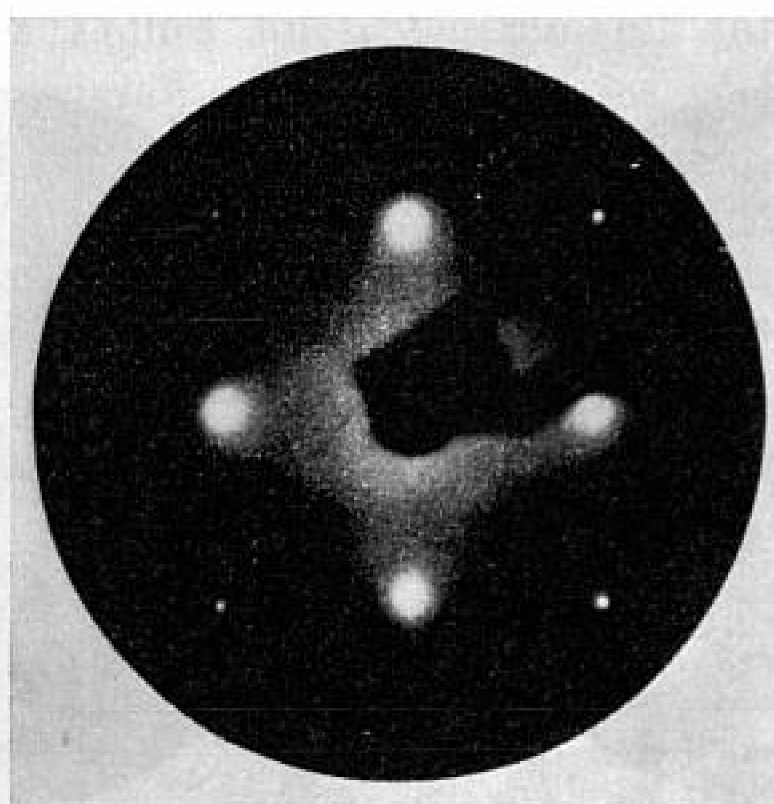


Fig. 3. — Diagramme de diffraction à 126 eV d'une surface d'orientation (100), après un bombardement prolongé.

différents auteurs [(5), (6)]. Après une longue durée d'exposition (10^{-3} torr. mn) à la température ambiante, ou pour de plus courtes expositions à une centaine de degrés centigrades, les surfaces à 12° de (100) se décomposent en facettes (410), déjà observées par Berndt (7). Les autres surfaces facettent aussi de la même façon mais à un degré moindre, pour le même traitement. La surface (100) de bas indice reste stable et ne facette pas.

Sur les surfaces aux marches complexes (E et F) le facettage est initié par la décomposition des marches en marches de bas indice ⟨10⟩. Ce « facettage à une dimension » entraîne la formation de traînées dans le diagramme, que l'on voit sur le diagramme D ((*fig.* 2). Cette décomposition apparaît rapidement à la température ambiante et pour des expositions à l'oxygène qui n'entraînent aucune autre modification dans le diagramme. Les structures d'adsorption feront le sujet d'une étude plus détaillée. Les observations présentées ici, confirment que les marches sont des sites préférentiels d'adsorption, comme l'avaient montré les travaux de Bénard et coll. (8) dans le cas de l'argent, et jouent un rôle important dans la nucléation des structures adsorbées à deux dimensions.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1183.
(2) *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1261.
(3) R. L. Jacobson et G. K. Wehner, *J. Appl. Phys.*, 36, 1965, p. 2674.
(4) H. E. Farnsworth et K. Hayek, *Surface Sci.*, 8, 1967, p. 35.
(5) R. N. Lee et H. E. Farnsworth, *Surface Sci.*, 3, 1965, p. 461.
(6) G. W. Simmons, D. F. Mitchell et K. R. Lawless, *Surface Sci.*, 8, 1967, p. 130.
(7) W. Berndt, *Z. Natursforschung*, 22 *a*, 1967, p. 1655.
(8) J. Bénard, J. Oudar et F. Cabané-Brouty, *Surface Sci.*, 3, 1965, p. 359.

(*École Nationale Supérieure de Chimie,*
Laboratoire de Chimie appliquée,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude des complexes de la glycylglycine avec le zinc et le cuivre dans différents mélanges eau-alcool méthylique.* Note (*) de Mme **Simonne Pelletier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les complexes de l'ion Zn^{++} et de l'ion Cu^{++} avec la glycylglycine ont été étudiés par la méthode de Bjerrum en milieu aqueux et dans différents mélanges eau-méthanol. On montre que les étapes de la complexation sont affectées de façon similaire par la modification de solvant tout au moins jusqu'à 70 % de méthanol.

Les ions Zn^{++} et Cu^{++} ayant une coordinance égale à 4 et la glycylglycine étant un agent bidentate on a au plus formation de deux complexes MeR^+ et MeR_2 ($Me = Zn^{++}$ ou Cu^{++}) dont les constantes apparentes de formation sont définies ci-dessous :

$$K'_1 = \frac{(MeR^+)}{(Me^{++})(R^-)}, \quad K'_2 = \frac{(MeR_2)}{(Me^{++})(R^-)^2}, \quad k'_2 = \frac{(MeR_2)}{(MeR^+)(R^-)}.$$

Les méthodes de détermination des constantes sont analogues à celles utilisées précédemment [(1), (2)], elles nécessitent la connaissance du pH en chaque point des courbes de titrage par la potasse du mélange glycylglycine-Zn^{++} et du mélange glycylglycine-Cu^{++}, acide nitrique (on ajoute de l'acide nitrique pour acidifier la solution, les complexes Cu^{++}, diglycine existant dès pH 2,5).

Tableau I.

Valeurs des constantes de formation des complexes Zn^{++}-glycylglycine à 25°C en fonction du pourcentage en poids de méthhnol.

	Eau, 0 %.	39,1 %.	70 %.
log K'_1	3,59 ± 0,02	4,09 ± 0,04	4,91 ± 0,04
log K'_2	6,56 ± 0,02	7,49 ± 0,04	8,86 ± 0,04

Tableau II.

Valeurs des constantes de formation des complexes Cu^{++}-glycylglycine à 25°C en fonction du pourcentage en poids de méthanol.

	Eau. 0 %.	39,1 %.	70 %.
log K'_1	6,02 ± 0,05	6,78 ± 0,04	8,24 ± 0,03
log K'_2	11,06 ± 0,04	12,82 ± 0,04	15,51 ± 0,04

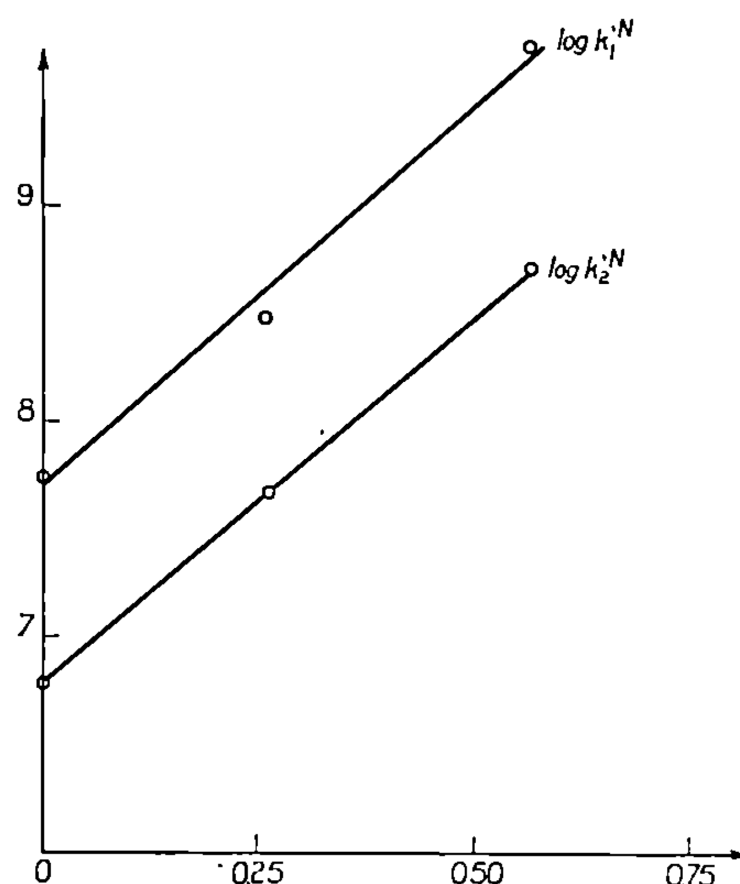
Or la détermination du pH dans les solutions non aqueuses présente certaines difficultés (3), elle exige entre autres l'établissement d'une échelle de pH valable uniquement dans le solvant considéré, pour les milieux eau-alcool méthylique une telle échelle a été fournie par de Ligny et coll. (4) et Bates, Paabo et Robinson (5).

Le mode opératoire est le même que dans l'eau, les piles utilisées sont du type :

$Hg/Hg_2Cl_2/KCl$ saturé dans l'eau//solution dans S/électrode de verre,

S est le solvant mixte.

Le pHmètre « Radiometer 4 » donne à $\pm 0,5$ mV leurs forces électromotrices, ces dernières et les solutions étalons mentionnées ci-dessus permettent d'en déduire pour chaque pourcentage de méthanol étudié la valeur correspondante de pa^*_H, a^*_H représentant l'activité de l'ion H^+ rapportée



à l'état de référence dans le milieu eau-alcool méthylique considéré. Les résultats sont groupés dans les tableaux I et II.

Afin de mieux faire apparaître l'influence du solvant on exprime les constantes précédentes dans l'échelle des fractions molaires N, ces nouvelles constantes étant liées aux anciennes par la relation

$$\log k'^N = \log k' + \log \frac{1000\, d_0}{M_0},$$

où d_0 et M_0 représentent respectivement la densité et la masse molaire moyenne du solvant.

Si l'on trace à titre d'exemple pour le cuivre les courbes $\log k'^N = f(N)$ (*fig.* 1) on obtient des variations progressives sensiblement linéaires, ce qui pourrait indiquer que la glycylglycine existe toujours essentiellement sous sa forme d'ions dipolaires jusqu'à 70 % en poids de méthanol, les équilibres sont donc les mêmes qu'en milieu aqueux, cette hypothèse semble également valable dans le cas des complexes Zn^{++}-glycylglycine car les courbes $\log k'^N = f(N)$ sont aussi des droites. De plus, les droites

obtenues, dans un cas comme dans l'autre étant sensiblement parallèles, on peut en conclure que les différentes étapes de la complexation sont affectées de façon similaire par la modification de solvant tout au moins jusqu'à 70 % de méthanol en poids.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) S. PELLETIER, J. CURCHOD et M. QUINTIN, *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 1868.
(2) S. MORAZZANI-PELLETIER et S. MÉRIAUX, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 278.
(3) R. G. BATES, *Détermination of* pH, John Wiley and Son, 1964.
(4) C. L. DE LIGNY et P. E. M. LUYKX, *Rec. Trav. Chim.*, 77, 1958, p. 154; C. L. DE LIGNY, P. E. M. LUYKX, M. REHBACH et A. WIENECKE, *Ibid.*, 79, 1960, p. 699; C. L. DE LIGNY, H. LORIAUX et A. RINTER, *Ibid.*, 80, 1961, p. 725.
(5) R. G. BATES, M. PAABO et R. A. ROBINSON, *J. Phys. Chem.*, 67, 1963, p. 1833.

(*Laboratoire d'Électrochimie,*
Faculté des Sciences, Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

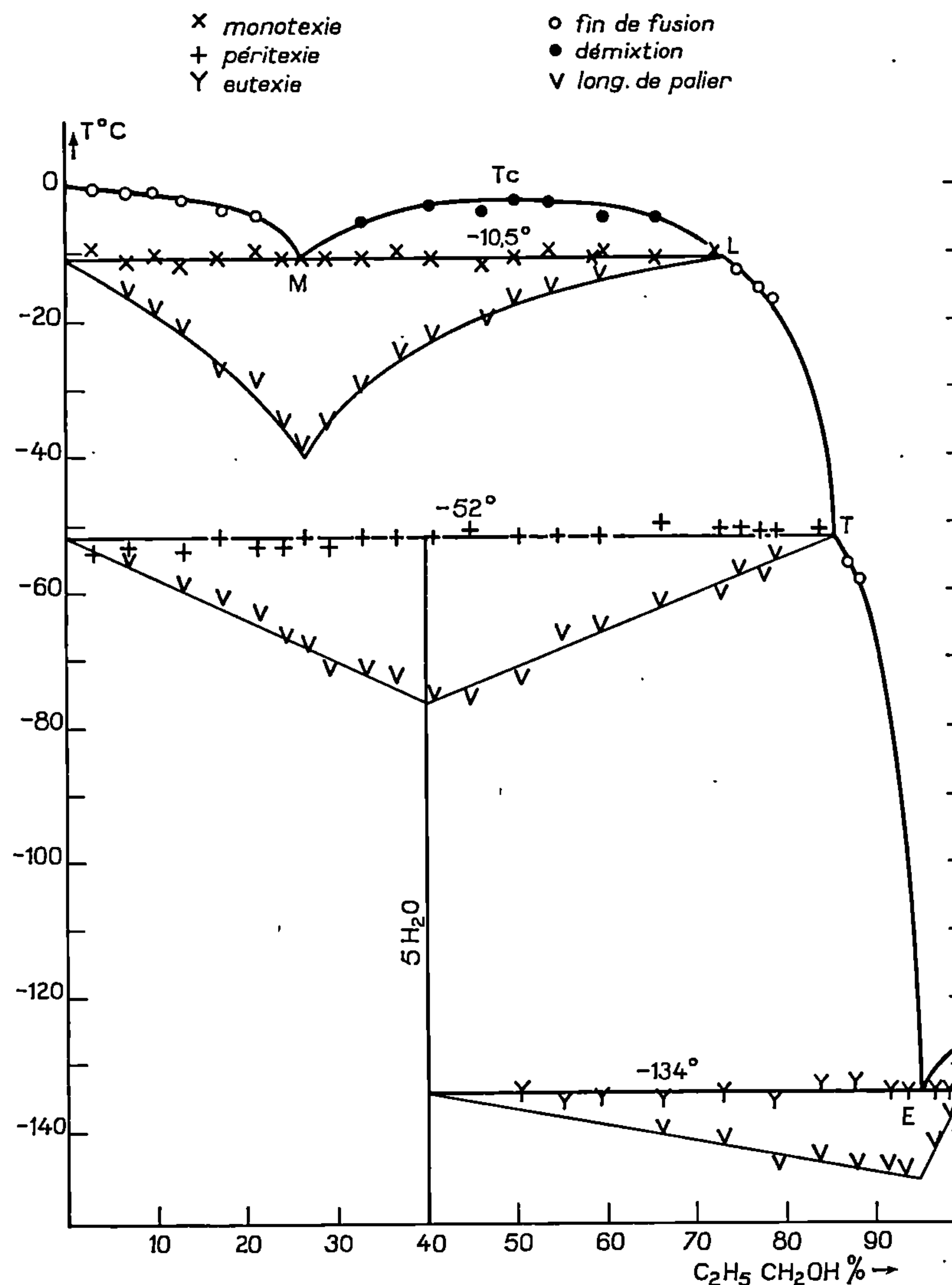
CHIMIE PHYSIQUE. — *Le système eau-propanol n.* Note (*) de M. **Jean-Claude Rosso** et Mme **Luce Carbonnel**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude des équilibres liquide ⇌ solide du système binaire eau-propanol *n*, entreprise pour la première fois, révèle l'existence d'un pentahydrate qu'une péritexie décompose à — 52°C. Le système présente une large zone de démixtion liquide avec un point critique supérieur situé à — 1,7°C.

Continuant l'étude des systèmes binaires que donnent les alcools et l'eau [(1), (2), (3)] notre attention s'est portée sur l'établissement du diagramme de phases du système H_2O-$C_2H_5.CH_2OH$. Cette étude, réalisée pour la première fois, a révélé un pentahydrate et a permis de localiser un domaine de démixtion liquide étalé en composition mais peu étendu en température.

Le propanol normal utilisé est un produit « Merck » dont le point de fusion : — 127°C est conforme à celui porté dans les tables de constantes (4). Anhydre, le produit cristallise spontanément au cours d'un refroidissement rapide réalisé dans l'azote liquide, mais son comportement est totalement différent lorsqu'il contient de l'eau même en faible quantité. La cristallisation devient alors pénible. Ewert qui s'y était intéressé (5) avait observé que les mélanges aqueux devenaient très visqueux au refroidissement et conduisaient à des verres. Les travaux de Rollet et Vuillard [(6), (7), (8)] nous ont appris à venir à bout de ces verres tenaces et à en obtenir la cristallisation. Ces techniques déjà utilisées précédemment [(1), (2), (9), (10)] ont, ici encore, conduit au résultat attendu. Il faut cependant noter que dans ce cas, le recuit réalisé après la disparition du verre et le début de la cristallisation, a dû être prolongé 15 jours vers — 58°C pour aboutir à la formation complète de la phase solide pentahydrate. L'analyse thermique des mélanges entièrement cristallisés, conduite à partir de la température de l'azote liquide, fournit alors des courbes dont les accidents thermiques sont reproductibles et exploitables.

Le diagramme des équilibres liquide ⇌ solide est reproduit sur la figure. Les compositions pondérales sont portées en abscisses et les températures centigrades en ordonnées. La branche de glace s'abaisse jusqu'à — 52°C mais elle est coupée par une monotexie située à — 10,5°C. La zone de démixtion liquide responsable de cet invariant est étendue en composition; elle avait cependant échappé aux investigations des chercheurs car elle apparaît dans un intervalle réduit en température.



Son domaine à — 10,5°C est compris entre les compositions 26,5 % (M) et 73,2 % (L) et prend la forme d'un dôme aplati, avec un point critique supérieur à — 1,7°C pour la composition 50 % (point T_c). Les accidents thermiques dus à la monotexie sont facilement mesurables à — 10,5°C sur les courbes d'analyse thermique directe de tous les mélanges de composition comprise entre 0 et 73 %. L'étude calorimétrique des paliers d'invariance permet de construire un graphique porté sous le palier de la monotexie; un maximum à 26,5 % précise la position du point M. Le point L est de la même façon localisé à 73,2 %, l'effet thermique de la monotexie s'annulant à cette composition.

Entre les compositions 0 et 21 % la température de fusion de la glace s'abaisse lentement. Entre 33 et 67 % les courbes d'analyse thermique accusent un accident ultime correspondant à la disparition d'une des

deux phases liquides; ce phénomène thermique est net car le dôme de la zone de démixtion est ici très aplati. Entre 73,2 et 80,7 % les solutions abandonnent à nouveau de la glace dont la température de fusion s'abaisse très rapidement de — 10,5 à — 52°C.

Le pentahydrate est la phase solide que laissent précipiter les solutions saturées entre — 52 et — 134°C. Son domaine, situé à basse température dans une zone où les mélanges vitrifient, lui a valu de rester insoupçonné jusqu'à présent. En effet, tandis que l'existence d'hydrates dont la formule n'était généralement pas précisée avait été envisagée pour le méthanol, l'éthanol, le propanol$_2$ et le terbutanol [(8), (11)], aucune hypothèse n'avait été faite au sujet du propanol normal. La composition de cet hydrate est établie par l'étude calorimétrique des deux invariants auxquels il participe : la péritexie T à — 52°C et l'eutexie E à — 134°C. Le graphique de Tammann, construit sur le palier d'invariance que présentent à — 52°C les courbes d'analyse thermique des nombreux mélanges étudiés entre 0 et 85 %, donne un maximum à 40 %. Il convient donc d'attribuer cinq molécules d'eau de cristallisation à cet hydrate. Ce graphique précise en outre la composition du liquide T qui prend naissance lors de la décomposition péritectique du pentahydrate : 85,7 %.

L'eutexie E peut être étudiée sur les courbes d'analyse thermique des mélanges de composition supérieure à 40 %. Ces mélanges, après avoir subi un recuit de 15 jours à — 58°C permettant au pentahydrate de cristalliser, doivent être soumis à un deuxième recuit pendant un jour dans l'azote liquide, pour favoriser la cristallisation de l'alcool anhydre. Après un tel traitement, les paliers d'eutexie sont très nets à — 134°C pour les mélanges contenant plus de 65 % de propanol. Le graphique de Tammann relatif à cet invariant présente un maximum à 95,1 % (composition du liquide eutectique) et s'annule à 40 % (composition du pentahydrate). La branche relative au propanol anhydre est très courte. Elle est seulement renseignée par le point de fusion de l'alcool : — 127°C et le point d'eutexie : — 134°C et 95,1 %.

Le tableau rassemble les coordonnées des principaux points du diagramme :

TABLEAU.

Nature de l'invariant.	T°C.	Composition pondérale $C_2H_5.CH_2OH$ %.	Réaction de l'équilibre invariant.
Eutexie E......	—134	95,1	Liq. E $\rightleftharpoons$ pentahydrate + $C_2H_5.CH_2OH$
Péritexie T.....	— 52,0	85,7	Pentahydrate $\rightleftharpoons$ glace + liq. T
Monotexie M....	— 10,5	26,0	Liq. M $\rightleftharpoons$ glace + liq. L
Point critique de miscibilité T_c..	— 1,7	50,0	—

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 46.
(2) J.-C. Rosso et L. Carbonnel, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1012.

(3) R. Santi et Palet, *J. Phys. et Colloid. chem.*, 51, 1947, p. 837-859.
(4) *Handbook of chemistry and physics*, 47e édition.
(5) M. Ewert, *Bull. soc. chim.*, Belgique, 46, 1937, p. 90.
(6) A.-P. Rollet, *Comptes rendus*, 200, 1935, p. 1763.
(7) A.-P. Rollet et G. Vuillard, *Comptes rendus*, 240, 1956, p. 383.
(8) G. Vuillard, *Thèse*, Paris, 1957.
(9) G. Vuillard et N. Satragno, *Comptes rendus*, 250, 1960, p. 384.
(10) G. Vuillard et M. Sanchez, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1961, p. 1877.
(11) E. Paterno et A. Mieli, *Gaz. chim. Ital.*, 37, no 11, 1907, p. 830.

(Laboratoire de Chimie physique minérale et macromoléculaire, Centre Universitaire de Marseille - Luminy, 70, rue Léon-Lachamp, 13-Marseille, 9e, Bouches-du-Rhône.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectre infrarouge de l'hydrogène adsorbé par un catalyseur à l'iridium déposé sur l'alumine γ.* Note (*) de MM. **François Bozon-Verduraz, Jean-Pierre Contour** et **Guy Pannetier**, présentée par M. Georges Champetier.

L'interaction de l'hydrogène et de l'iridium déposé sur l'alumine γ a déjà été étudiée par deux d'entre nous à l'aide de mesures de thermodésorption (1) et les résultats obtenus ont permis d'envisager l'existence de deux formes d'hydrogène chimisorbé. Afin de vérifier cette hypothèse et de préciser la nature des liaisons et des sites mis en jeu, nous avons examiné le système précédent par spectroscopie infrarouge.

La fréquence de la vibration fondamentale de la molécule diatomique d'hydrure Ir—H peut être calculée [(2), (3), (4)] et la valeur obtenue (2138 cm^{-1}) est voisine des fréquences observées dans les complexes de l'iridium [(5), (6)]. Cependant aucune bande d'absorption relative, soit à l'hydrogène adsorbé, soit à un hydrure simple n'a été signalée jusqu'ici.

Dispositif expérimental. — La cellule utilisée est dérivée de celle décrite par Mathieu et Pichat (7). Cependant, en raison des risques de pollution de l'échantillon, l'emploi d'adhésifs pour la fixation des fenêtres sur le corps de la cellule a été exclu et l'étanchéité est assurée par des joints toriques en viton (8).

Les spectres sont enregistrés à la température ambiante sur un appareil « Perkin-Elmer » n° 521 à double faisceau.

Préparation des échantillons. — Le support utilisé qui est l'alumine *c* « Degussa », est imprégné par une solution d'acide hexachloroiridique de façon à titrer 10 % d'iridium en poids. Le mélange est ensuite séché à 150°C à l'étuve, broyé puis tamisé à 80 μ, enfin comprimé sous 5 t/cm^2. La pastille est traitée sous 45 torr d'oxygène à 400°C, puis dégazée à la même température. La réduction est alors assurée par un chauffage à 350°C sous 300 torr d'hydrogène, suivi d'une désorption à 400°C sous 10^{-5} torr. La durée de chacun de ces traitements est de 2 h. La surface spécifique des échantillons est de 97 m^2/g, la surface métallique déterminée par chimisorption d'hydrogène de 37 m^2/g de catalyseur.

Le traitement sous oxygène s'est avéré indispensable pour éliminer les impuretés adsorbées sur le support (8). En l'absence de ce traitement, on observe la formation d'une bande d'absorption vers 2 030 cm^{-1}, qui indique la présence d'oxyde de carbone adsorbé [(2), (9)]. Cet oxyde de carbone doit provenir de l'oxydation catalytique, au contact du métal, des hydrocarbures adsorbés sur le support.

SPECTRE INFRAROUGE DE L'HYDROGÈNE ET DU DEUTÉRIUM ADSORBÉS. — Après traitement de l'échantillon sous 400 torr d'hydrogène à 200°C pendant 1 h, le spectre infrarouge enregistré en présence de la phase gazeuse comporte deux types de bandes d'absorption (*fig.* 1).

— Des bandes imputables à l'eau adsorbée physiquement (bande de déformation vers 1 620 cm^{-1}) et aux hydroxyles liés (large bande de valence dans la région de 3 500 cm^{-1}).

— Deux bandes situées à 2 120 cm^{-1} (A) et 2 050 cm^{-1} (B) qui peuvent être attribuées à l'hydrogène adsorbé sur l'iridium.

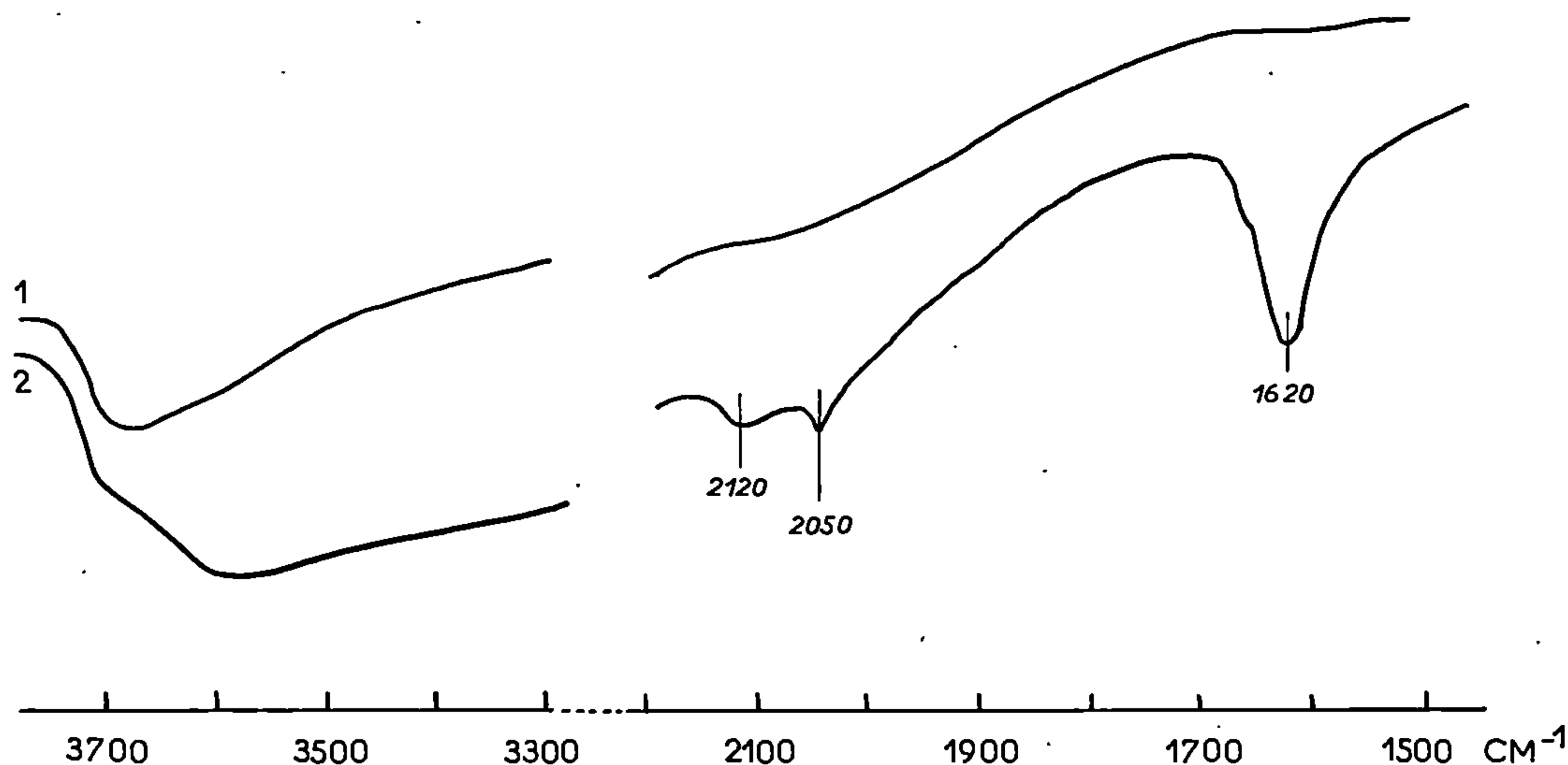


Fig. 1. — Spectre infrarouge de l'hydrogène adsorbé.
1. Spectre du catalyseur fraîchement préparé.
2. Après adsorption à 200°C sous 400 torr.

L'influence de la pression d'hydrogène sur ces deux bandes est différente (*fig.* 2). Quand la pression est abaissée par paliers successifs de 400 à 10^{-4} torr, la bande A disparaît la première, dès 10^{-2} torr. La bande B ne s'élimine qu'après un traitement de 15 mn sous 10^{-5} torr. On observe simultanément une diminution d'intensité de la bande de déformation de l'eau physisorbée. Les bandes A et B ont donc été attribuées respectivement à l'hydrogène faiblement et fortement chimisorbé sur l'iridium. Des résultats identiques ont été obtenus après adsorption d'hydrogène à 25°C sous 400 torr. En particulier, on observe aussi l'apparition d'eau adsorbée physiquement, phénomène qui n'est pas observé sur l'alumine au-dessous de 400°C. Étant donné la nature du traitement subi par l'échantillon, il est peu probable que l'iridium soit oxydé superficiellement. Dans ces conditions la formation d'eau proviendrait de la réaction des hydroxyles superficiels de l'alumine avec l'hydrogène activé au contact du métal ([10]).

La chimisorption du deutérium à 200°C dans les mêmes conditions sur un échantillon réduit par le deutérium permet d'observer, d'une part la formation de D_2O et la deutération des groupements hydroxyles superficiels de l'alumine, d'autre part l'apparition d'une large bande présentant deux extrémums peu marqués à 1 520 et 1 490 cm^{-1} (*fig.* 3). Ces deux bandes

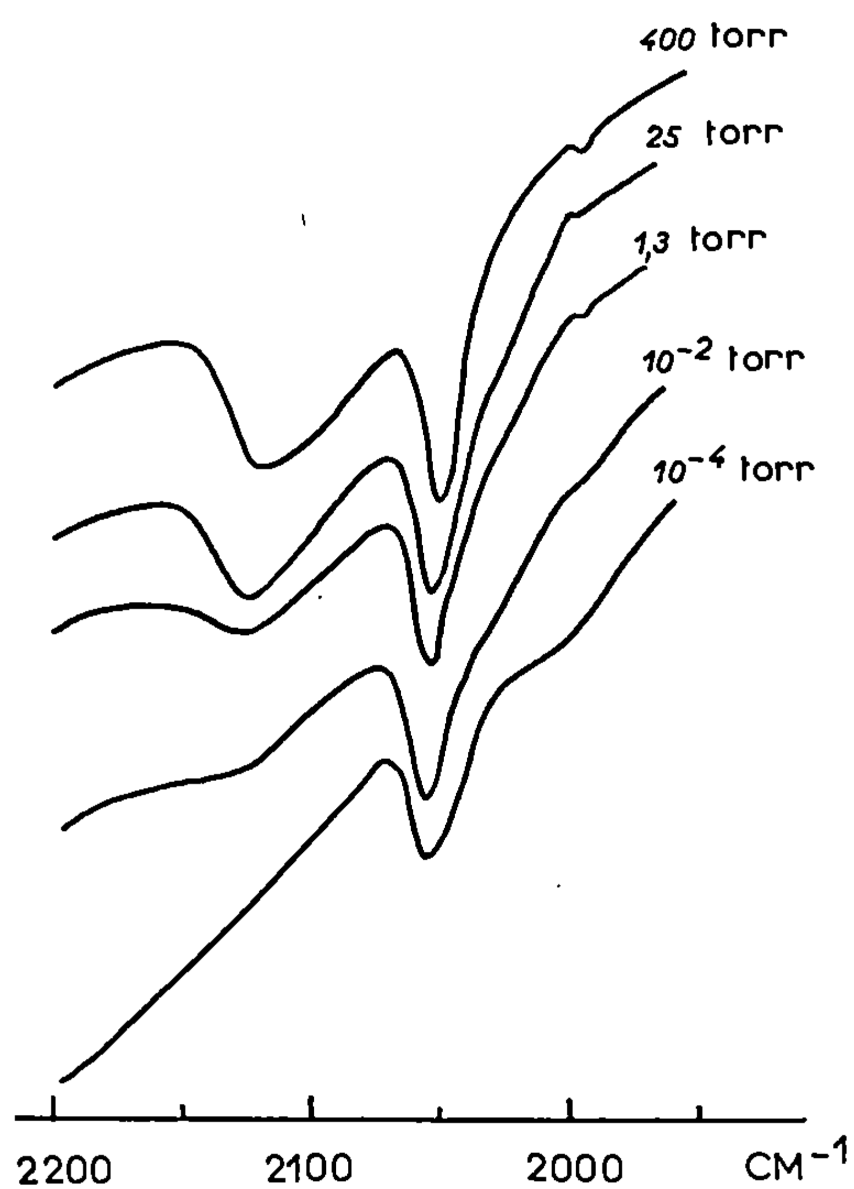


Fig. 2.

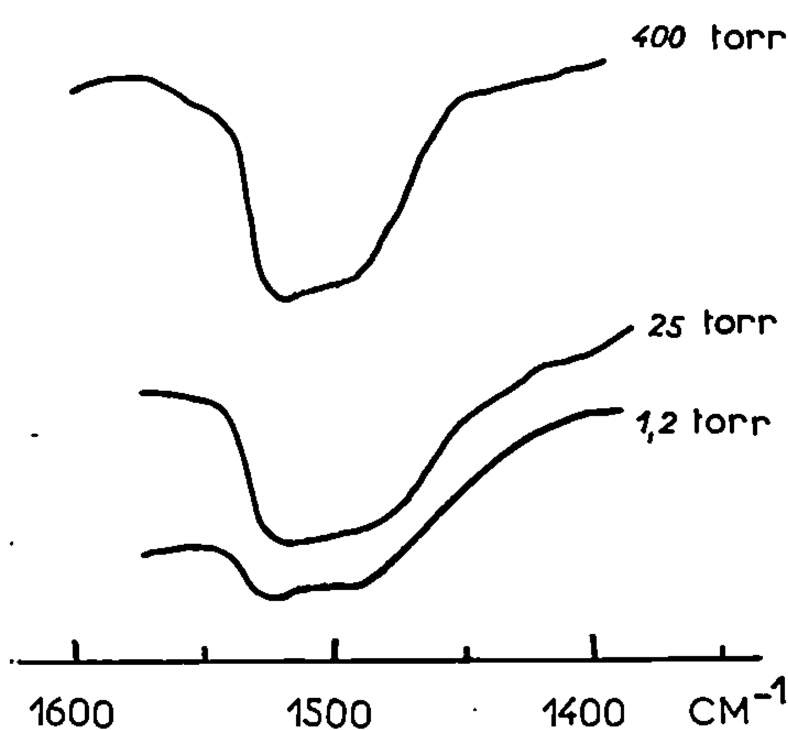


Fig. 3.

Fig. 2. — Évolution du spectre de l'hydrogène adsorbé avec la pression d'hydrogène.

Fig. 3. — Spectre infrarouge du deutérium adsorbé.

sont attribuées au deutérium faiblement et fortement adsorbé par l'iridium. En effet, elles correspondent à un rapport de deutération de 1,39, le rapport théorique $\nu(Ir-D)/\nu(Ir-H)$ étant de 1,41.

Ces résultats permettent de conclure que l'hydrogène est adsorbé sous deux formes distinctes dont les forces de liaison avec la surface sont différentes. Dans ces conditions, l'entité la plus faiblement adsorbée (bande à 2 120 cm^{-1}) pourrait être identifiée à l'ion moléculaire H_2^+. Si cette hypothèse était vérifiée, l'adsorption d'hydrure de deutérium devrait entraîner la formation d'entités HD^+, donc l'apparition d'une bande d'absorption vers 1 730 cm^{-1}. Au cours d'expériences conduites à 200°C avec des mélanges hydrogène-deutérium, aucune bande n'a été mise en évidence dans ce domaine. Il apparaît donc que les deux espèces observées résultent d'une adsorption dissociative. En ce qui concerne la structure

de ces espèces, le modèle proposé par Eischens et Pliskin ([3]) pour le système platine-hydrogène est parfaitement compatible avec nos résultats. Cependant des expériences complémentaires sont nécessaires pour conclure. Il faudrait examiner, en particulier, l'influence du chlore résiduel, facteur qui semble avoir été négligé jusqu'à présent dans l'étude des catalyseurs métalliques préparés à partir d'halogénures.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

([1]) J. P. Contour et G. Pannetier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 8, 1969, p. 2658.
([2]) W. A. Pliskin et R. P. Eischens, *Z. Phys. Chem.*, 24, 1960, p. 11.
([3]) D. D. Eley, D. M. Moran et C. H. Rochester, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1968, 548, n° 8, p. 2168.
([4]) G. Herzberg, *Molecules Spectra and Molecules Structure*, I, 1950, p. 501.
([5]) M. Angoletta et G. Caglio, *Gaz. Chim. Ital.*, 99, 1969, n° 1, p. 48.
([6]) L. Vaska et D. L. Catone, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, n° 22, p. 5324.
([7]) M. V. Mathieu et P. Pichat, *La Catalyse au Laboratoire et dans l'Industrie*, Masson, Paris, 1967, p. 320.
([8]) F. Bozon-Verduraz, *J. Catalysis* (à paraître).
([9]) W. A. Pliskin et R. P. Eischens, *Adv. in Cat.*, 10, 1958, p. 1.
([10]) L. Spenadel et M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, 64, 1960, n° 2, p. 204.

(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Cinétique chimique,
E. R. A. au C. N. R. S. n° 24,
1, rue Guy-de-la-Brosse,
75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Tensions superficielles et interfaciales de solutions de dérivés laurylés.* Note (*) de MM. **Jean Morel** et **Tivadar Kikindai**, présentée par M. Paul Laffitte.

Une solution aqueuse saturée, sur laquelle flotte un globule visible de soluté possède une tension superficielle limite γ_L déterminée à température et pression fixées. Cette valeur γ_L, caractéristique du soluté, ne caractérise cependant pas sa tensioactivité, car celle-ci dépend également de la solubilité du soluté.

Certains composés organiques de poids moléculaires élevés et possédant un groupement polaire en bout de chaîne (OH, CO_2H, NH_2, etc.) abaissent de façon considérable la tension superficielle d'un liquide (l'eau en particulier) ou la tension interfaciale entre deux liquides (dont l'un est en général l'eau) même lorsqu'ils sont très dilués.

Ces composés sont dits « capillairement actifs » et sont parfois appelés composés « surfactifs » ou « tensioactifs ».

L'étude entreprise consiste à déterminer les variations de la tension interfaciale entre un solvant organique et l'eau et les variations de la tension superficielle de l'eau, en fonction de la concentration en soluté surfactif.

Pour cela, nous nous sommes limités à l'étude de quelques dérivés laurylés (chaînes à 12 carbones) :

— Acide laurique $CH_3-(CH_2)_{10}CO_2H$;
— Alcool laurique $CH_3-(CH_2)_{11}OH$;
— Monolaurylamine $CH_3-(CH_2)_{11}NH_2$;
— Dilaurylamine $(CH_3-(CH_2)_{11})_2NH$;
— Nitrate de monolaurylammonium $CH_3-(CH_2)_{11}NH_3NO_3$;
— Nitrate de dilaurylammonium $(CH_3-(CH_2)_{11})_2NH_2NO_3$;
— Nitrate de trilaurylammonium $(CH_3-(CH_2)_{11})_3NHNO_3$.

Méthode expérimentale. — Nous avons utilisé, pour toutes nos études, la méthode dite de l'arrachement d'anneau, dont la mise en œuvre est extrêmement simple et dont les résultats sont d'une grande précision (supérieure à 1 %). Le principe de la méthode réside dans la mesure, à l'aide d'une balance de torsion, de la force à appliquer à un anneau métallique pour le faire franchir l'interface; cette force est proportionnelle à la tension superficielle ou interfaciale cherchée.

1° *Tensions superficielles.* — L'étude des variations de la tension superficielle de l'eau en fonction de la quantité de soluté surfactif introduit montre une décroissance plus ou moins rapide suivant les solutés, suivie d'une stabilisation à une valeur bien déterminée, différente pour chaque soluté.

Cette tension limite correspond à l'apparition d'un globule de soluté à la surface de l'eau. Il a été démontré [1] que ce phénomène est tout à fait normal, puisque l'apparition d'un globule flottant correspond à un système invariant à température et pression fixées.

Cette tension limite est donc une caractéristique du soluté et du solvant (ici, le solvant étant toujours l'eau, les valeurs relatives de cette tension sont caractéristiques du soluté).

Dans le tableau de la figure 1 sont indiquées les valeurs de la tension limite γ_L et celles de la différence entre la tension de l'eau pure et la tension limite à 30°C, $\gamma_0 - \gamma_L$.

Soluté	Dodécane	Xylène	Trilauryl-amine	Dilauryl-amine	Nitrate de Trilaurylammonium	Nitrate de Dilaurylammonium	Acide laurique	Nitrate de Monolauryl-ammonium	Alcool laurique	Monolauryl-amine
Tension limite γ_L Dynes.cm^{-1}	66,5	63,3	61,7	50,4	49,2	44,2	38,4	26,0	25,4	20,9
$\gamma_0 - \gamma_L$ Dynes.cm^{-1}	4,7	7,9	9,5	20,8	22,0	27,0	32,8	45,2	45,8	50,3

Fig. 1.

2° *Tensions interfaciales.* — Deux solvants organiques ont été utilisés : le xylène « Prolabo R.P. » (mélange d'isomères à forte proportion de *m*-xylène) et le dodécane technique « Progil » (mélange d'isomères à forte proportion de triméthylnonane).

Ces solvants ont été préalablement traités au charbon actif afin d'en éliminer les impuretés surfactives : cette élimination a été suivie par des mesures de tensions interfaciales par rapport à l'eau; l'élimination a été considérée comme totale lorsque cette tension s'est stabilisée à sa valeur maximale, même en poursuivant les traitements (à 30°C, les valeurs maximales sont de 35,3 et 45,8 dynes.cm^{-1} pour les solvants utilisés ici).

Ces précautions ayant été prises, nous avons déterminé, dans un certain nombre de cas, l'allure des variations des tensions interfaciales en fonction de la concentration en soluté initialement introduit dans le solvant organique (*voir* les figures 2 et 3).

3° *Remarques.* — Les mesures de tension n'ont été effectuées qu'après équilibrage des phases entre elles et équilibrage entre les phases et les parois du récipient de mesure (par conséquent, la concentration C de soluté initialement introduit en phase organique n'est pas égale à la concentration en soluté existant dans cette phase à l'équilibre; mais, en raison de la faible solubilité dans l'eau des solutés étudiés et des quantités très

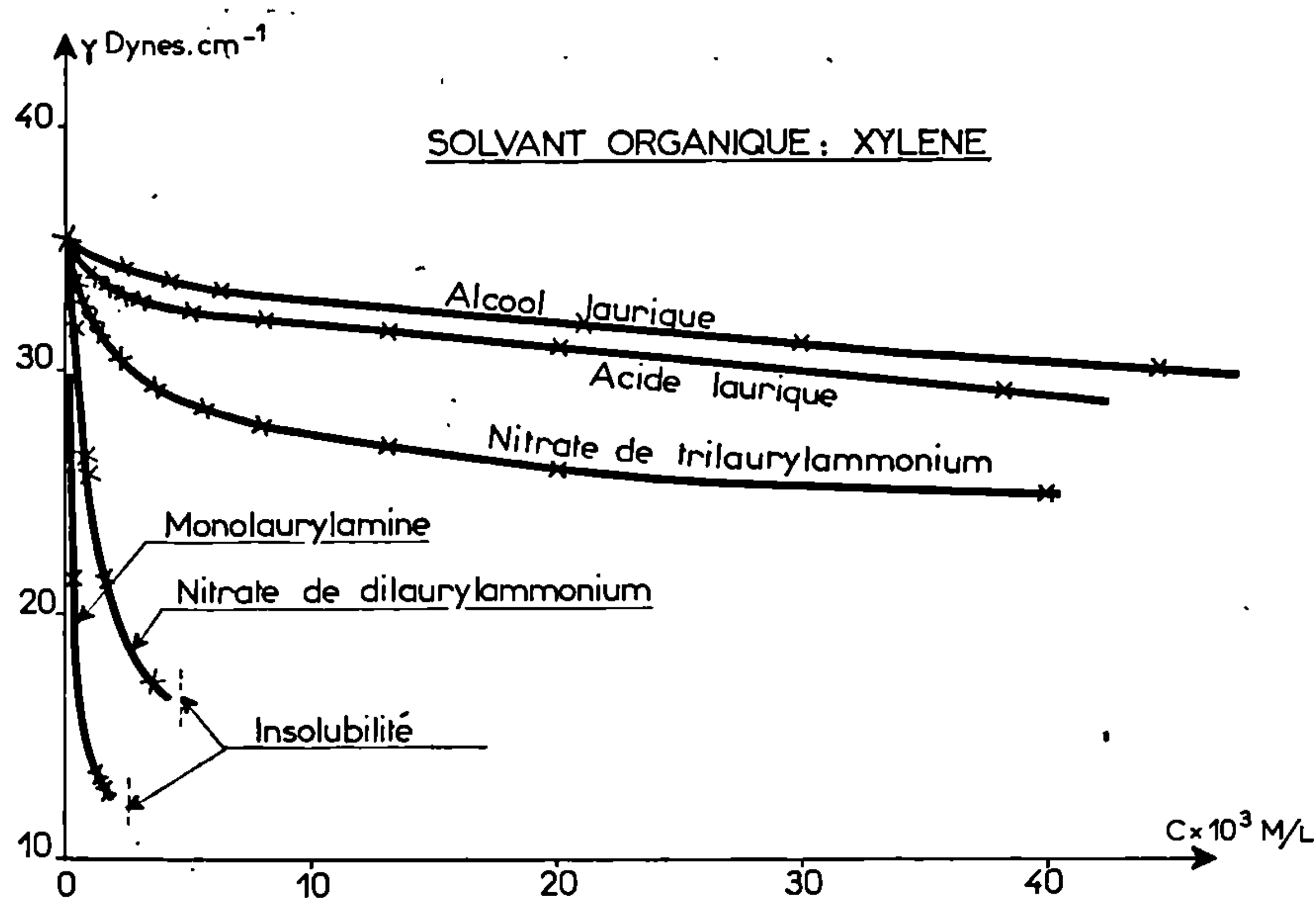


Fig. 2.

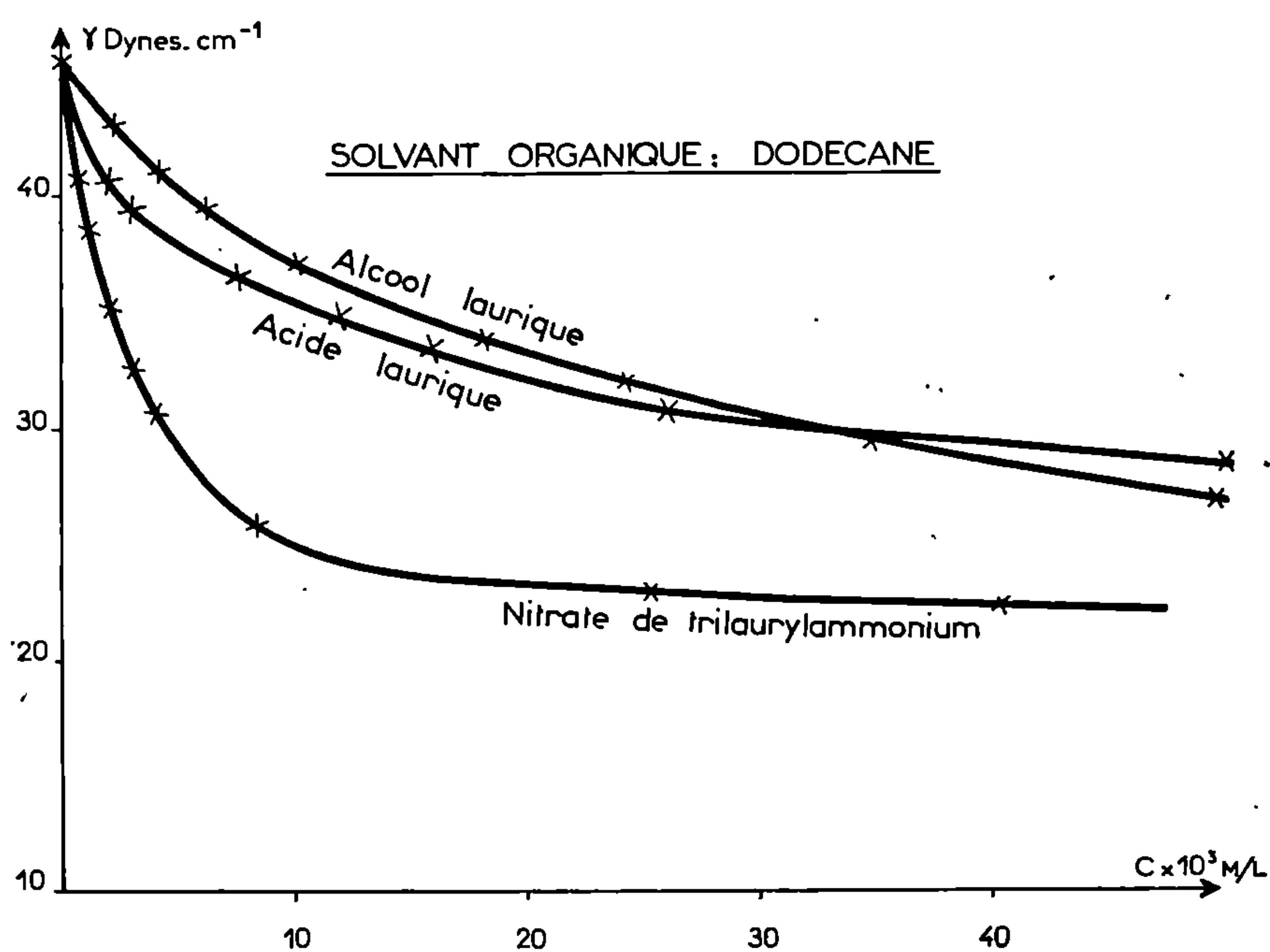


Fig. 3.

faibles de soluté adsorbées sur les parois du récipient de mesures, la différence entre ces deux concentrations est très faible).

Il semble, *a priori*, qu'il n'y ait pas de relation entre les tensions superficielles limites et les tensions interfaciales pour un soluté donné. C'est ainsi que le nitrate de trilaurylammonium provoque un abaissement

initial de tension interfaciale beaucoup plus important que l'alcool laurique ou l'acide laurique, alors que sa tension superficielle limite est plus élevée que celles de l'alcool et de l'acide.

Il s'agit sans doute là d'un phénomène en relation étroite avec la solubilité du soluté dans la phase organique; ainsi l'alcool laurique, dont le caractère tensio-actif est très marqué dans l'eau, voit ce caractère considérablement diminué en raison de sa solubilité importante en phase organique, contrairement au nitrate de trilaurylammonium dont la solubilité est moins importante en phase organique.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) R. Defay et I. Prigogine, *Tension superficielle et adsorption*, Éditions De Soer, Liège, 1951.

(*Laboratoire de Chimie nucléaire appliquée,*
École Centrale
des Arts et Manufactures,
Grande Voie des Vignes,
92-*Chatenay-Malabry,*
Hauts-de-Seine
et *Département de Chimie, C. E. N.,*
92-*Fontenay-aux-Roses,*
Hauts-de-Seine.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Préparation et analyse structurale de deux nitrates basiques de cadmium.* Note (*) de MM. **Nguyen Du**, **Daniel Louër** et **Dominique Weigel**, présentée par M. Paul Laffitte.

Parmi les nombreux nitrates basiques de cadmium décrits dans la littérature [[1] à [6]], nous retiendrons :

1° 2 $Cd(NO_3)_2$, 3 CdO, 8 H_2O obtenu par Rousseau et Tite [7] en chauffant à 300-350°C, en tube scellé, du nitrate neutre de cadmium avec du marbre.

2° $Cd(OH)NO_3$, H_2O préparé par Nievelstein, de Haan et Peterse [8] par diffusion de l'ammoniac dans une solution de nitrate de cadmium.

En ce qui nous concerne, nous avons préparé un nitrate basique de cadmium en plaçant du nitrate de cadmium tétrahydraté, recristallisé dans l'eau distillée à la température ambiante, dans un tube scellé (tube en verre « pyrex »; diamètre extérieur : 20 mm; épaisseur : 3 mm; longueur : $\simeq$ 20 cm; le tube étant rempli aux deux tiers). Ce tube scellé est porté à 380°C, puis on le laisse se refroidir lentement dans le four jusqu'à 70°C (vitesse de refroidissement, $\simeq$ 8°C/h). A cette température, l'équilibre gaz, liquide, solide est tel que le nitrate basique de cadmium commence à se déposer sous forme de lamelles nacrées. Ce sel est récupéré dans l'alcool absolu chaud.

L'analyse chimique de ce nitrate basique conduit à la formule $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, 2 H_2O. En effet, le cation Cd^{++} a été dosé par complexométrie (EDTA), l'anion nitrique par la méthode de Dewarda, et les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	% expérimentaux.	% calculés d'après la formule $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, 2 H_2O.
Cd^{++}	53,65	53,67
NO_3^-	28,95	29,60

Ce nitrate basique de cadmium est stable à l'air ambiant. Au contact de l'eau, il se transforme lentement en hydroxyde de cadmium.

Étude thermogravimétrique. — La décomposition thermique de $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, 2 H_2O a été effectuée dans une étuve, sous la pression atmosphérique. La montée de température est de 10°C par jour. Le thermogramme obtenu est représenté sur la figure. On constate l'existence d'un palier thermogravimétrique entre 90 et 140°C, correspondant à une perte pondérale de 8,55 % à partir de $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, 2 H_2O. L'analyse chimique du produit correspondant conduit à la formule : $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$ et les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

	% expérimentaux.	% calculés d'après la formule $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$.
Cd^{++}	58,60	58,72
NO_3^-	31,66	32,39

L'analyse thermogravimétrique confirme ce résultat : la transformation

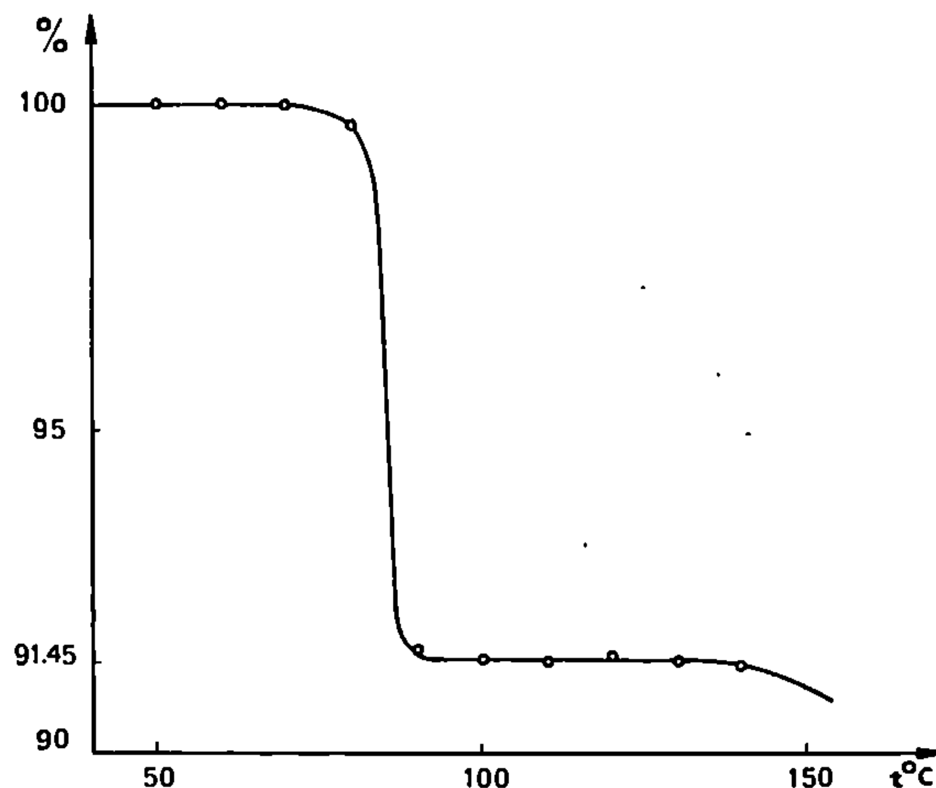


$$Cd(NO_3)_2, Cd(OH)_2, 2\,H_2O \rightarrow Cd(NO_3)_2, Cd(OH)_2$$

correspond à une perte de poids de 8,60 %.

Au-dessus de 150°C, le nitrate basique $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$ se transforme en oxyde de cadmium.

ÉTUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DE $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, $2\,H_2O$ ET DE $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$. — Les lamelles cristallines de $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, $2\,H_2O$ présentent des extinctions en lumière polarisée. La détermination des paramètres cristallins de la maille par la méthode du



Courbe thermogravimétrique.
% de poids = $f(t)$.

cristal tournant confirme les résultats obtenus par Nievelstein et coll. Ce sel cristallise dans le système orthorhombique; nos résultats expérimentaux sont les suivants :

$$a = 6{,}94\ \text{Å} \pm 0{,}03; \quad b = 13{,}96\ \text{Å} \pm 0{,}10; \quad c = 8{,}74\ \text{Å} \pm 0{,}03.$$

Les paramètres obtenus par Nievelstein et coll. sont : $a = 6{,}933$ Å; $b = 13{,}93$ Å; $c = 8{,}742$ Å. Ces derniers ont commencé la détermination de la structure du $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, $2\,H_2O$ ([8]) mais ils n'ont pas publié le diagramme de poudre de ce composé.

A partir des paramètres déterminés par la méthode du cristal tournant, il nous a été possible d'indexer le diagramme de poudre. Nous donnons dans le tableau I les distances réticulaires caractéristiques de ce sel. Pour cela, nous avons enregistré une dizaine de diagrammes de diffraction des rayons X de $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, $2\,H_2O$, à l'aide d'un diffractomètre « C. G. R ». Thêta 60, équipé d'un tube scellé à anticathode de cobalt et muni d'un monochromateur à cristal de quartz courbé et à focalisation asymétrique permettant d'isoler la longueur d'onde K_α.

TABLEAU I.

h k l.	d(Å) observés.	d(Å) calculés.	I.
0 2 0...	6,96	6,9630	1000
0 2 1...	5,44	5,4457	9
0 0 2...	4,365	4,3695	18
1 0 2...	3,695	3,6968	80
0 4 0...	3,473	3,4815	300
2 1 0...	3,364	3,3647	27
0 4 1...	3,234	3,2342	27
2 1 1...	3,140	3,1400	12
2 3 0...	2,7785	2,7780	19
0 4 2...	2,7227	2,7228	100
2 1 2...	2,6655	2,6659	18
2 3 2...	2,3443	2,3443	40
0 6 0...	2,3213	2,3210	63
2 5 0...	2,1717	2,1714	69
0 2 4...	2,0859	2,0845	22
0 6 2...	2,0506	2,0497	50
2 5 2...	1,9444	1,9445	36
0 4 4...	1,8509	1,8505	14
2 1 4...	1,8324	1,8323	18
0 8 0...	1,7404	1,7407	13

TABLEAU II.

d(Å) observés.	$\frac{I}{I_{max}}$
6,62....	10
6,16....	95
4,47....	13
3,70....	90
3,335...	14
3,285...	30
2,930...	100
2,806...	30
2,677...	11
2,603...	22
2,532...	8
2,405...	25
2,255...	5
2,235...	30
2,179...	24
2,148...	23
2,080...	3
2,056...	8
2,044...	12
1,950...	32

Pour obtenir une bonne précision sur les distances réticulaires, nous avons tenu compte du déplacement systématique des maximums des raies suivant l'angle θ, correspondant à l'effet global de toutes les aberrations du diffractomètre provoquant un déplacement du paramètre de position des profils de raies [(9), (10)]. Nous constatons qu'il y a un effet d'orientation préférentielle sur la famille de plans réticulaires $(0k0)$ et nous avons choisi arbitrairement l'intensité de la raie (042) comme référence.

Après avoir indexé le diagramme de poudre, nous avons affiné les paramètres selon une méthode de moindres carrés, programmée au laboratoire, sur ordinateur « I. B. M. » 1620. Les données cristallographiques de $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, 2 H_2O, après affinement, sont alors les suivantes :

Maille orthorhombique :

$$a = 6{,}935\ \text{Å} \pm 0{,}002\ \text{Å};\quad b = 13{,}926\ \text{Å} \pm 0{,}004\ \text{Å};\quad c = 8{,}739\ \text{Å} \pm 0{,}003\ \text{Å};$$

$$Z = 4;\quad d_{calc} = 3{,}298\ \text{g.cm}^{-3};\quad d_{exp} = 3{,}27\ \text{g.cm}^{-3}\ \text{à}\ 20°\text{C}.$$

La poudre du nitrate basique $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, résultant de la décomposition thermique de $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, 2 H_2O, nous a permis d'obtenir son diagramme de diffraction des rayons X (tableau II).

En raison du caractère hygroscopique de ce sel basique, l'échantillon a été placé dans une chambre à atmosphère desséchée pendant la durée de l'analyse radiocristallographique sur diffractomètre.

En conclusion, nous avons confirmé l'existence du nitrate basique $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, 2 H_2O à l'aide d'un procédé de préparation différent de celui utilisé par Nievelstein et coll. (8).

De plus, l'analyse radiocristallographique nous a conduits à la détermination précise des paramètres cristallins de la maille élémentaire de ce sel.

La technique de préparation que nous avons employée ne nous a pas permis de mettre en évidence le sel mentionné par Rousseau et Tite (7) D'autre part, nous avons identifié, pour la première fois, un composé. de formule $Cd(NO_3)_2$, $Cd(OH)_2$, dont le diagramme de diffraction des rayons X est original.

(*) Séance du 3 décembre 1969.
(1) Klinger, *Chem. Ber.*, 16, 1883, p. 997.
(2) Ipatjew et Starynkexwitsch, *Chem. Ber.*, 56, 1923, p. 1664.
(3) Habermann, *Monatsh.*, 5, 1884, p. 142.
(4) Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 28, 1945, p. 1844.
(5) Berton, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1947, p. 289.
(6) Ditte, *Ann. Chim. Phys.*, (5), 18, 1879, p. 341.
(7) Rousseau et Tite, *Comptes rendus*, 114, 1892, p. 1184.
(8) Nievelstein, de Haan et Peterse, Communication au *Congrès international de Cristallographie*, New-York, 1969.
(9) Louër, *Thèse 3e cycle*, Rennes, 1967.
(10) Louër et Weigel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 10, 1967, p. 3857.

(Laboratoire de Chimie générale B,
1, quai Dujardin, 35-Rennes,
Ille-et-Vilaine).

CHIMIE PHYSIQUE. — *Les accidents de décompression des solutions de polymères biologiques*. Note (*) de M. **René Charmasson**, présentée par M. René Lucas.

L'étude de la pression osmotique des solutions aqueuses de dextrane et de lysozyme fait apparaître des anomalies marquées lors de la décompression de ces solutions. Alors que les solutions décomprimées de dextrane retrouvent leurs propriétés osmotiques initiales les solutions décomprimées de lysozyme sont affectées de façon permanente.

Nous avons déjà montré pour des solutions de polymère synthétique l'existence d'accidents de décompression importants liés au retour à la pression atmosphérique normale, après une compression initiale (1).

Nous avons observé que de tels accidents se produisent aussi lorsque sont décomprimées des solutions aqueuses de polymères biologiques, après avoir subi des traitements hyperbares. La physiologie hyperbare doit tenir compte d'un tel effet que nous décrivons en détail pour deux types de biopolymères, un sucre et une enzyme. L'osmomètre pour ambiance haute pression et la technique employée ont déjà été indiqués (2).

Cas d'une solution aqueuse de dextrane. — La solution étudiée est une solution concentrée à 12,5 % en poids, additionnée de « merseptyl » dans le but de prévenir l'action des microorganismes au cours des expériences qui ont porté sur la même solution, durant 12 jours.

L'influence des traitements hyperbares successifs a été observée après 21 compressions intercalées avec 15 décompressions jusqu'à la pression atmosphérique normale.

Après une décompression la pression osmotique est trouvée en général supérieure à sa valeur initiale. Bien que l'osmomètre utilisé soit à réponse rapide, l'équilibre osmotique qui se crée de part et d'autre de la membrane semi-perméable, ne peut être observé qu'au bout de quelques dizaines de minutes. Néanmoins les vitesses d'atteinte de cet équilibre permettent d'être renseigné sur la valeur instantanée de la pression osmotique, et on doit admettre l'existence d'une forte pression osmotique immédiatement après la décompression, dont la valeur baisse rapidement pour tendre vers un palier.

Après les cinq premières minutes qui suivent une décompression, la valeur de la pression osmotique est trouvée sensiblement double de sa valeur initiale.

Le tableau I montre les effets observés ainsi que leur évolution avec le temps.

Nous montrons que l'accident de décompression ne semble pas dépendre de la durée du séjour en ambiance pression dès que celle-ci est supérieure à quelques minutes, et que l'effet décroît après des traitements hyperbares successifs identiques.

TABLEAU I.

Pression atteinte avant le retour à la pression atmosphérique (bars).	Durée du séjour sous pression.	Après la décompression. Valeur de la pression osmotique au bout de 20 mn (mb).	Valeur de la pression au palier (mb).	Durée d'attente du palier.
1	18 h	–	247	–
30	3	302	251	18 h
30	30 mn	255	245	22
70	1	266	–	–
70	45	267	–	–
150	2	364	250	7 h
150	2	260	248	14
150	2	(Pas d'effet)	252	2
350	1 h	315	253	5
350	45 mn	284	250	17 h
400	7 h	333	248	17
500	1 h 30 mn	394	256	20
700	2 s	273	261	3
150	1 h	326	251	3 jours
500	1 h 30 mn	335	257	19 h
150	1 h 30 mn	326	–	–

L'écart entre les valeurs mesurées de la pression osmotique, au début et à la fin des expériences, après 3 jours d'attente du palier, est trouvé égal à 1,6 %. Ce résultat montre que les effets des traitements hyperbares disparaissent au cours du temps pour la solution étudiée.

CAS D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE LYSOZYME. — Le lysozyme trois fois cristallisé, avait été purifié par dialyses successives et lyophilisation. La solution étudiée avait une concentration de 4 % en poids.

L'influence de traitements hyperbares successifs montre un effet persistant des accidents produits par décompression jusqu'à la pression atmosphérique.

Nous avons obtenu :

TABLEAU II.

Pression atteinte avant le retour à la pression atmosphérique (bars).	Durée du séjour sous pression.	Après la décompression. Valeur de la pression osmotique au bout de 20 mn (mb).	Valeur de la pression au palier (mb).	Durée d'attente du palier.
1	–	–	216	–
500	2 h	245	230	18 h
20	4	282	248	20
700	5	302	{ 248 196	9 Après 6 jours
540	2	266	211	10 h
20	50 mn	220	–	–
20	1 h 15 mn	269	183	4 jours

Si la solution décomprimée a sa pression osmotique qui baisse avec le temps, par contre, replacée en ambiance pression, dès 20 bars de surpression, la solution est stabilisée.

Nous émettons l'hypothèse que les accidents de décompression sont la conséquence d'un changement de l'équilibre de phase de la démixtion microscopique que constitue une macromolécule en solution. Leur caractère évolutif avec le temps traduirait l'évolution de cette démixtion.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) *J. Chim. Phys.*, 62, n° 9, p. 925.

(2) *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1839.

(*Laboratoire de Physique des liquides, Faculté des Sciences Saint-Charles, place Victor-Hugo*, 13-*Marseille*, 3e, *Bouches-du-Rhône*.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Système DARC : Théorie de population-corrélation. Notion, génération et utilisation des nuages de points.* Note (*) de M. **Jacques-Émile Dubois** et Mme **Antoinette Aranda**, présentée par M. Maurice Letort.

La notion de nuages de points est proposée dans le but d'une utilisation plus précise des méthodes d'ajustement pour l'établissement de corrélations. Une analyse des résultats bruts dégage, à partir de règles de génération, des sous-ensembles de points ou « nuages ». La génération repose sur la détermination des parties connexes de l'ensemble des informations : deux points appartiennent à un même « nuage » si leur distance est inférieure à une distance limite (ε) calculée à l'aide de formules proposées ici. Des conditions précises conduisent, pour certains nuages, à établir des « microcorrélations » utilisables pour la méthode itérative TNC (Tendance, Nuages de points, Corrélation) qui permet une recherche heuristique de corrélations.

La théorie de « population-corrélation » propre au système topologique DARC (Description et Automatisation des Recherches de Corrélations), appliquée en chimie, a pour but :

1° d'organiser et de décrire les populations chimiques [(1), (2)];

2° de déterminer le lien mathématique ou corrélation qui fait correspondre chaque élément d'un ensemble d'informations à un élément d'un ensemble de variables.

Celles-ci sont des variables de comportement (série des constantes de vitesse d'une réaction telle que la solvolyse des halogénures d'alcoyle), des paramètres d'action (incréments de groupes, σ), ou des variables d'accès (température, pression, topologie des structures, etc.).

Une méthode générale d'établissement de corrélations doit balayer le spectre des combinaisons possibles de ces variables. A cette fin nous avons développé *la méthode itérative TNC* (Tendance, Nuages de points, Corrélation) qui opère en deux étapes principales (3) :

— Recherche d'une tendance à la corrélation par comparaison des organisations obtenues pour des ensembles d'informations physicochimiques;

— Obtention automatique par analyse de la répartition des points (méthode des nuages de points), soit d'une corrélation optimale, soit de combinaisons focalisées de corrélations d'ordre dégénéré.

Ce traitement est imposé par le fait que les données relatives à un large domaine de variation, se présentent généralement sous forme d'un ensemble discontinu de points qui ne justifie pas l'application *a priori* des méthodes classiques d'ajustement (lissage de courbes, approximation polynomiale) valables sur l'ensemble du domaine expérimental (4).

En effet, alors que chaque point correspond à un individu particulier (ensemble des réactivités d'une série de composés), la plupart des fonctions choisies pour rendre compte du phénomène global sont continues et peuvent

masquer les discontinuités de certains comportements (changement de mécanisme d'une réaction, d'un état cristallographique, du degré d'association dans les liquides, etc.) ainsi que l'intervention aléatoire de variables non encore identifiées ou perceptibles différemment au-delà de certains seuils.

Aussi face à un ensemble conséquent de données brutes avons-nous trouvé utile, sinon nécessaire, après avoir dégagé un certain *parallélisme de variation* de deux grandeurs, *critère de la tendance à la corrélation* (T), d'analyser l'ensemble pour dégager des *sous-ensembles de points* dits « nuages » à l'intérieur desquels les modifications des phénomènes sont faibles mais surtout régis ou supposés liés à la variation continue d'une même fonction. La méthode itérative TNC esquissée ici suppose donc une définition claire et une expression quantitative des « nuages » que nous aborderons dans cette Note.

NOTION DE « NUAGES » DE POINTS. — Par *définition* deux points M_i et M_j représentant deux informations physicochimiques appartiennent à une même partie connexe ([2]) ou « *nuage* » *de points* si leur distance $d(M_i M_j)$ est inférieure ou égale à un seuil ou distance limite (ε) déterminée à l'avance.

Détermination de la distance limite (ε). — Dans un espace de dimension 1, la répartition idéale de n points couvrant un domaine $\mathcal{D}$ est telle que la distance limite entre deux points est $\varepsilon = \mathcal{D}/(n-1)$.

Dans le cas d'un espace de dimension p, un raisonnement par récurrence conduit à l'expression de la distance limite : $\varepsilon = p[\mathcal{D}/(n-1)]$.

UTILISATION DES NUAGES DE POINTS. — Nous distinguons deux étapes : génération des nuages de points et analyse des corrélations au niveau de chaque nuage.

1. *Génération des nuages de points.* — Elle est réalisée en quatre phases :

1.1. Initialisation d'une variable A_i de sorte que $(A_i)_{i=1,n} = i$;

1.2. Définition de l'appartenance de deux points à un même nuage : $A_i = A_j$ pour $(i = 1, n-1;\ j = i+1, n)$, si $d(M_i M_j) < \varepsilon$;

1.3. Détermination du nombre l de nuages (l, nombre de A_i distincts pour $i = 1, n$);

1.4. Recherche d'un sous-ensemble J de l'ensemble d'indice $i = 1, n$ tel que $j \in J \Leftrightarrow A_j = k$ (k prenant l valeurs distinctes). Chacun des sous-ensembles J caractérise un nuage.

2. *Analyse au niveau de chaque nuage.* — Afin de tester la validité des variables choisies et de dégager les facteurs d'influence au niveau de chaque nuage par rapport à la droite de régression générale, nous proposons une analyse en trois étapes :

2.1. Mise en évidence de « microcorrélations » au niveau de chaque nuage. Dans le cas particulier de la recherche de corrélations linéaires nous posons *par définition* qu'il existe une « *microcorrélation* » pour les informations contenues dans un même nuage, lorsque le coefficient de

corrélation est supérieur ou égal à 0,85 et le test d'Exner [6] inférieur ou égal à 0,5. Chacun des nuages dans lesquels il n'existe pas de microcorrélation est assimilé à *un point résultant isolé.* Ces nuages traduisent, soit la dispersion des résultats expérimentaux, soit le mauvais choix ou l'absence d'identification de l'une des variables.

2.2. Détermination des caractéristiques de la droite de régression générale obtenue par l'application de la méthode des moindres carrés à l'ensemble des informations.

2.3. Comparaison des paramètres des microcorrélations avec ceux de la droite de régression générale.

Elle permet de mettre en évidence des comportements locaux, lorsque les variations entre les paramètres locaux et globaux sont supérieures aux écarts expérimentaux.

Ce traitement, qui consiste à considérer en parallèle l'établissement de « microcorrélations » et celui des corrélations générales, peut être étendu aux traitements multiparamétriques des macro- et micro-informations.

L'utilisation de la notion de « nuage » joue un rôle essentiel dans les recherches heuristiques de corrélations, c'est-à-dire dans l'exploitation des données par « apprentissage » visant à l'établissement de relations mathématiques entre les variables : ces relations sont obtenues à partir du minimum d'hypothèses quant à leur forme finale.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) J.-E. Dubois, J.-P. Anselmini, M. Chastrette et F. Hennequin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2439.
(2) J.-E. Dubois et D. Laurent, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2449.
(3) J.-E. Dubois et A. Aranda (à paraître).
(4) W. E. Deming, *Statistical Ajustement of Data*, J. Wiley and Sons, New York, 1948.
(5) C. Berge, *Espaces topologiques*, Dunod, Paris, 1966.
(6) O. Exner, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, 31, 1966, p. 3222.

(Laboratoire de Chimie organique physique, associé au C. N. R. S., 1, rue Guy-de-la-Brosse, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude de l'évolution du coefficient de viscosité de cisaillement du glycérol et de ses esters avec l'acide acétique en fonction de la pression.* Note (*) de MM. **Edmond Groubert** et **Étienne Charles**, transmise par M. Louis Néel.

Nous avons mesuré le coefficient de viscosité de cisaillement du glycérol et de ses esters mono di et triacétiques en fonction de la pression jusqu'à 9,2 kbars et pour deux températures 9,5 et 20°C. Le coefficient de viscosité présente en fonction de la pression une conduite approximativement Arrhénius. Nos mesures mettent en outre en évidence que les modèles simples d'Eyring et de Weymann ne conviennent pas à ces corps.

L'étude entreprise au laboratoire de l'évolution de la structure des liquides à liaisons hydrogène en fonction du nombre de ces liaisons présentes dans la molécule nous avait amenés à étudier le coefficient de viscosité du glycérol et de ses esters avec l'acide acétique en fonction de la température [(1), (2)]. Cette étude avait mis en évidence une conduite non Arrhénius de celui-ci pour tous les corps étudiés. Pour expliquer cette conduite nous avions admis l'hypothèse d'une évolution de l'unique cinétique moyenne intervenant dans le processus visqueux.

Nous avons cherché à compléter ces expériences en étudiant la variation du coefficient de viscosité de cisaillement en fonction de la pression. Les mesures ont été faites au moyen d'un viscosimètre à bille roulante (3) dont nous avons donné ailleurs la description (4).

En ce qui concerne le glycérol et la triacétine, nous avons effectué les mesures en fonction de la pression aux températures de 9,5 et 20°C. Pour les esters mono et diacétiques, qui sont en réalité des mélanges difficiles à séparer, nous avons fait les mesures à 9,5°C. Les résultats sont représentés sur les figures 1 et 2.

Pour le glycérol le coefficient de viscosité de cisaillement a été calculé en utilisant des valeurs de la densité interpolés à partir des mesures faites par Danforth (5). En ce qui concerne les esters pour lesquels nous n'avons pas trouvé dans la littérature de valeurs de la densité en fonction de la pression, nous avons déterminé ces valeurs en mesurant avec une grande précision l'enfoncement du piston du multiplicateur de pression que nous avons utilisé. Sur la figure 1 nous avons porté à côté de nos résultats (6) concernant le glycérol (9,5 °C et 0,2 % d'eau) ceux de Mc Duffie et V. Kelly concernant du glycérol contenant 0,5 % d'eau et pris à 10,4°C (7).

Les deux courbes sont parallèles et les résultats en bon accord. On notera cependant que, comme nous l'ont montré des mesures faites sur un glycérol contenant 1,84 % d'eau (4), une évolution semblable du coefficient de viscosité en fonction de la pression ne semble pas se maintenir pour des pourcentages d'eau importants.

Nous pouvons dire que pour les mélanges glycérol-eau qui possèdent à la pression atmosphérique, une viscosité nettement inférieure à celle du produit pur, la pente de la courbe Logη en fonction de la pression est beaucoup plus importante.

A partir des figures 1 et 2 on peut voir que, contrairement à ce qui se passe pour l'évolution du coefficient de viscosité avec la température pour

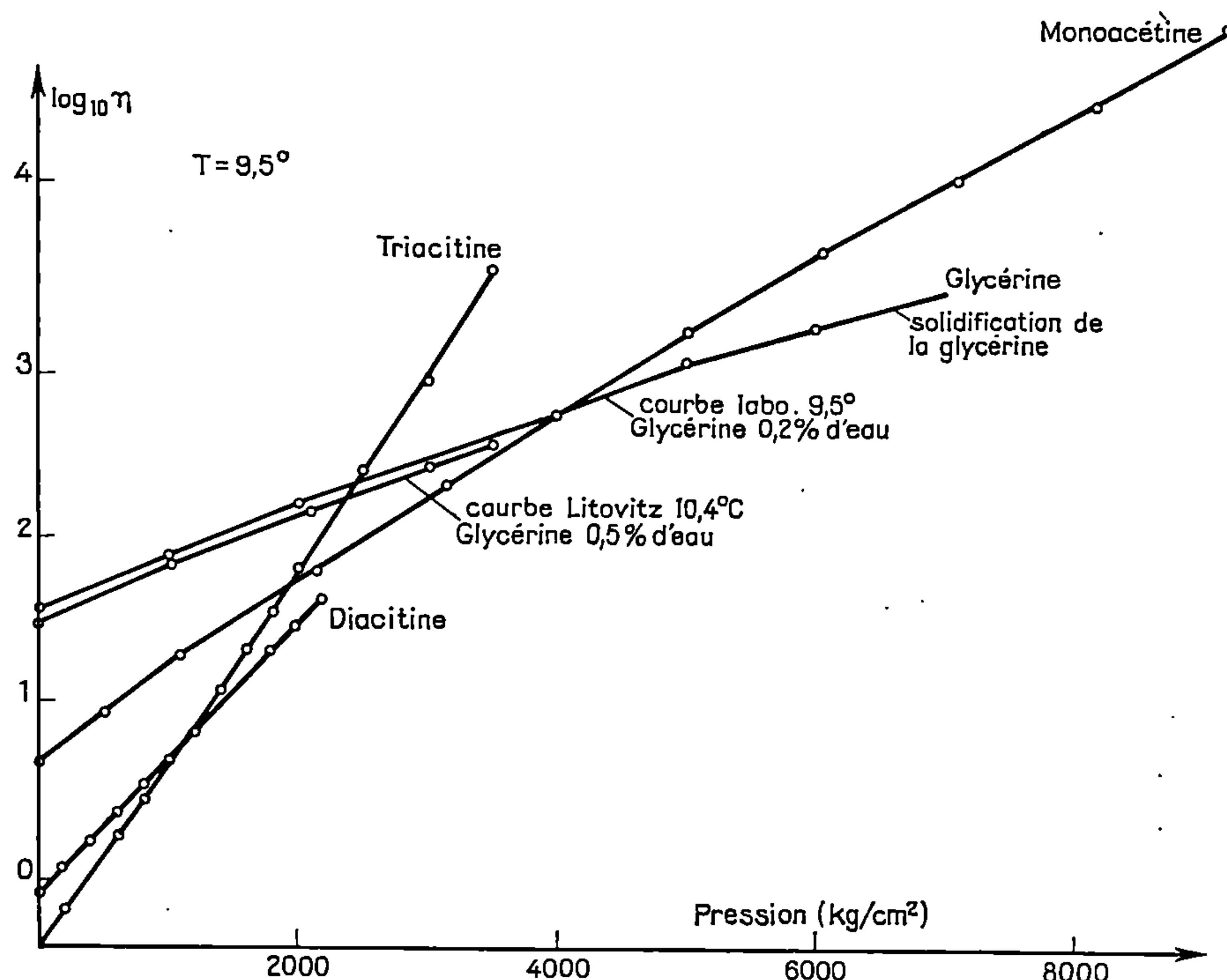


Fig. 1.

les liquides étudiés, nous avons en fonction de la pression des droites pour Logη.

Nous pouvons cependant remarquer que cette conduite n'est qu'approximative. Pour le glycérol et la monoacétine, par exemple, il apparaît une légère concavité par rapport à l'axe des pressions. La triacétine par contre présente une légère courbure en sens inverse mais sans rapport avec ce que l'on obtient en fonction de la température.

En négligeant ces légères déformations, nous pouvons penser à première vue que les résultats expérimentaux peuvent assez bien être représentés par les formules issues des théories d'Eyring ou de Weymann [(8), (9), (10)] :

$$\eta = \left(\frac{N}{V}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{1}{p_h} \frac{2\pi m RT}{N} \; (e^{\frac{E_0}{RT}} \qquad \text{(Eyring)},$$

$$\eta = \left(\frac{RT}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{2\pi m RT}{V^{\frac{3}{2}}} \frac{N^{\frac{1}{2}}}{p_h} e^{\frac{E_0}{RT}} \qquad \text{Weymann)},$$

où p_h représente la probabilité de trouver un site disponible au voisinage

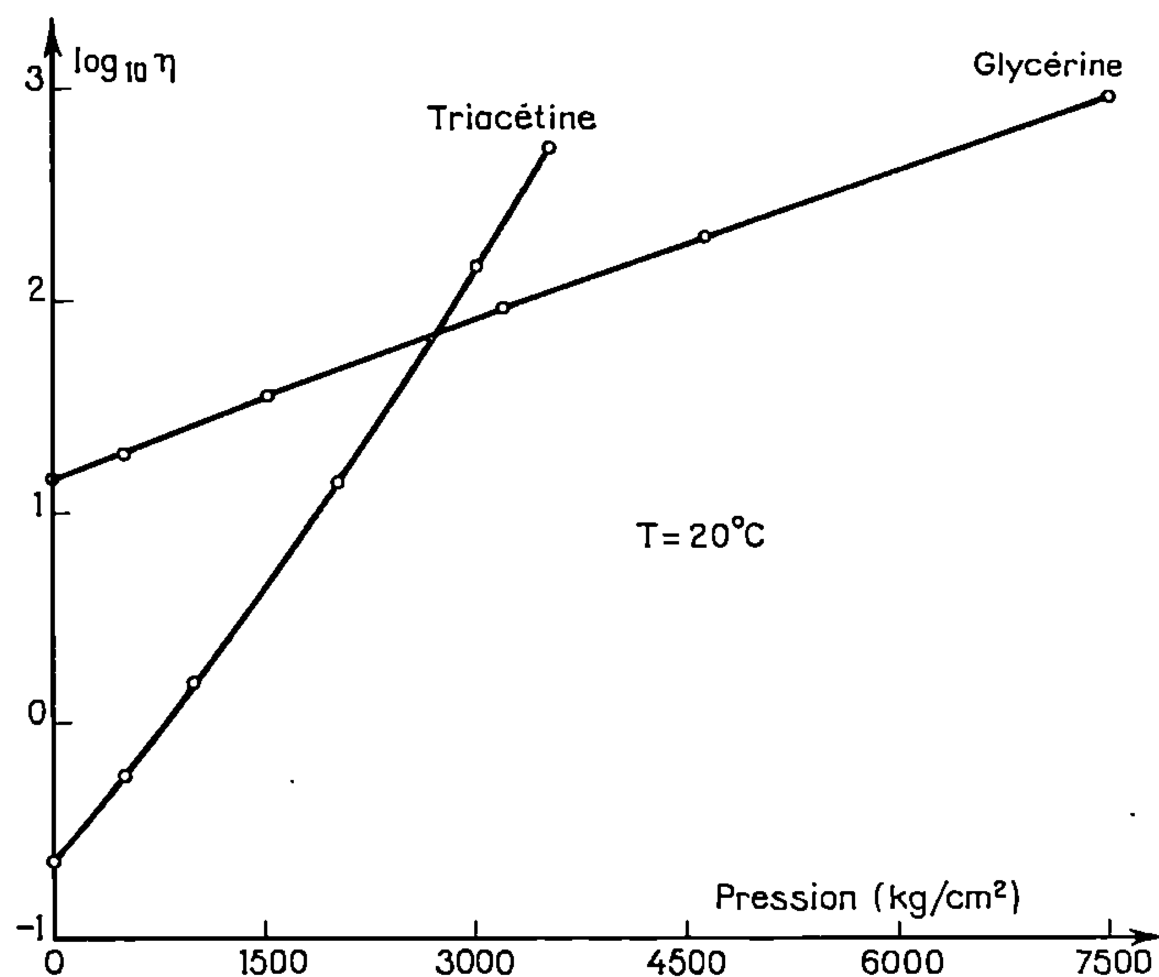


Fig. 2.

immédiat d'une molécule et est de la forme

$$p_h \sim \exp - \left[\frac{E_h + p V_h}{RT} \right].$$

Si nous calculons p_h à partir de ces formules et des valeurs déterminées expérimentalement, nous obtenons pour cette probabilité une valeur supérieure à 1, ce qui n'est pas admissible.

TABLEAU.

Glycérol.			Monoacétine.		Diacétine.		Triacétine.		
	V_h (cm³/mole)			V_h cm³/mole		V_h cm³/mole		V_h (cm³/mole)	
Pression.	9,5 C.	20°C.	Pression.	9,5°C.	Pression.	9,5°C.	Pression.	9,5°C.	20°C.
1 000	17,51	15,27	1 100	36,65	600	41,16	750	61,07	50,89
2 000	17,06	15,27	4 000	29,07	1 000	42,21	1 000	61,07	50,74
4 000	15,60	14,82	6 060	27,93	1 500	42,51	2 000	61,52	53,88
5 000	15,44	14,55	8 150	26,78	2 200	43,07	3 000	62,86	55,98
7 000	15,07	14,24	9 200	26,65	—	—	3 550	64,13	57,17

De plus, en supposant avec Eyring que nous puissions représenter les variations du coefficient de viscosité en fonction de la pression sous la forme

$$\eta_p = \eta_{atm} \exp \left[\frac{p V_h}{RT} \right],$$

nous pouvons calculer la valeur des trous nécessaires à l'écoulement.

Les résultats de nos calculs sont consignés dans le tableau pour les quatre corps étudiés. Nous voyons que, en ce qui concerne le glycérol

et la triacétine pour lesquels nous avons fait des mesures à 9,5 et 20°C le volume V_h nécessaire à l'écoulement des molécules décroît lorsque la température augmente, ce qui là encore n'est pas admissible.

En conclusion nous pouvons dire que les modèles simples, proposés par Eyring et Weymann pour l'écoulement visqueux ne semblent pas convenir à nos corps. Il semble également que la forme donnée à la probabilité de trouver un site disponible au voisinage d'une particule ne soit pas non plus valable dans ce cas.

(*) Séance du 12 novembre 1969.
(1) E. Groubert, *Thèse*, Paris, 1959.
(2) Cl. Lazzarini, *Diplôme d'Études supérieures*, Montpellier, 1967.
(3) Hubbart et Brown, *Ind. Eng. Chem.*, 35, 1943, p. 1276.
(4) E. Charles et E. Groubert, *J. Phys. Appl.*, 303, 1966, p. 1-12.
(5) Danforth Jr, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1224.
(6) E. Charles, *Thèse de spécialité*, Montpellier, 1969.
(7) G. E. Mc Duffie et M. V. Kelly, *J. Chem. Phys.*, 41, 1964, p. 9.
(8) S. E. Glasstone, K. Laidler et H. Eyring, *The theorie of rate process*, Mc Graw-Hill Book Co, Inc., New-York, 1941.
(9) H. Weymann, *Koll. Z.*, 138, 1954, p. 41.
(10) H. Weymann, *Koll. Z.*, 181, 1962, p. 131.

(Laboratoire de Physique appliquée du Centre d'Électronique des Solides associé au C.N.R.S., place Eugène-Bataillon, 34-*Montpellier, Hérault.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Spectres de masse du pentane* (^{13}C)-1 *et de l'hexane* (^{13}C)-1. Note (*) de MM. **Dominique Juttard** et **Christian Corolleur**, transmise par M. Marcel Prettre.

La simplicité apparente du spectre de masse d'un alcane non ramifié semble bien expliquée en admettant qu'après l'impact électronique la molécule subit une fragmentation résultant de la coupure d'une seule liaison C—C [1].



(Mécanisme 1)

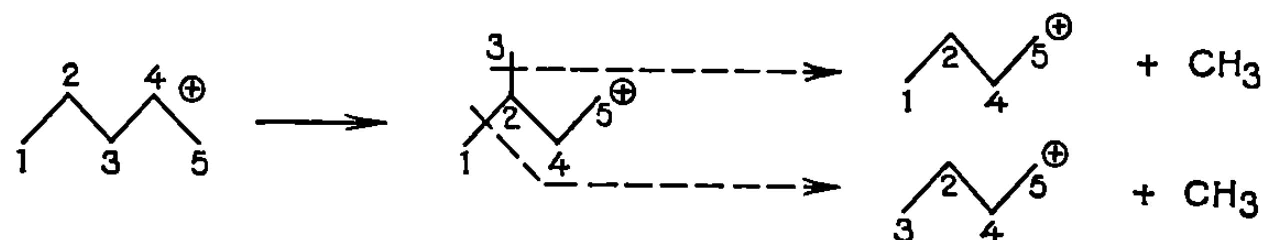
Cependant, l'examen de spectres d'alcanes enrichis en carbone-13 a conduit certains auteurs à supposer que le mécanisme de la fragmentation était plus complexe [[2], [3]].

L'un de nous, dans une étude récente [[4], [5]] des *n*-alcanes (^{13}C)-1, a montré que le fragment déséthylé correspondait bien au mécanisme simple de fragmentation (mécanisme 1). Au contraire, le fragment déméthylé contient beaucoup plus d'ions lourds que ne le prévoit ce mécanisme. L'écart avec la fragmentation simple est d'autant plus important que la chaîne carbonée est plus longue.

Pour interpréter ces faits, il avait été supposé un mécanisme de fragmentation comportant deux réactions indépendantes :

— d'une part, la rupture simple d'une liaison C—C (mécanisme 1);

— d'autre part, un réarrangement de l'ion parent consistant en l'échange d'un groupe éthyle terminal et d'un hydrogène en β, suivi de la coupure d'une liaison C—C au niveau du carbone tertiaire ainsi constitué.



(Mécanisme 2)

Le spectre de masse d'un alcane $^{13}C\,^{12}C_{m-1}H_{2m+2}$ étant caractérisé par les abondances relatives a_{m-1}, a_{m-2} des ions lourds dans les fragments en C_{m-1} et C_{m-2} [4], le premier mécanisme conduit à des quantités égales d'ions lourds et légers ($a_{m-1} = 0,5$); le deuxième mécanisme au contraire donne une plus grande quantité d'ions lourds ($a_{m-1} > 0,5$).

Ces deux mécanismes étant supposés indépendants, on prévoit une variation de l'abondance relative a_{m-1} avec l'énergie des électrons ionisants.

C'est ce que nous avons cherché à vérifier.

Résultats. — *Pentane* (^{13}C)-1. — Les résultats de nos mesures sont reportés dans le tableau ci-dessous. L'énergie minimale (7 eV) correspond à la disparition presque complète des ions.

Tableau.

Abondances relatives des ions lourds dans le spectre de masse du pentane (^{13}C)-1.

Énergie des électrons (eV).....	70.	50.	35.	25.	15.	12.	10.	9.	8.	7.
a_4....	0,619	0,624	0,628	0,625	0,629	0,656	0,615	0,633	0,620	0,641
a_3....	0,492	0,498	0,500	0,506	0,506	0,515	0,490	0,474	0,472	0,463

Dans l'ensemble, on remarque la constance de la valeur des abondances relatives qui apparaissent ainsi indépendantes de l'énergie des électrons ionisants. Une certaine dispersion se manifeste aux valeurs faibles de ces énergies, ce que nous pouvons attribuer à des erreurs dues à la moindre intensité du spectre.

Les valeurs moyennes :

$$a_4 = 0,629, \qquad a_3 = 0,492$$

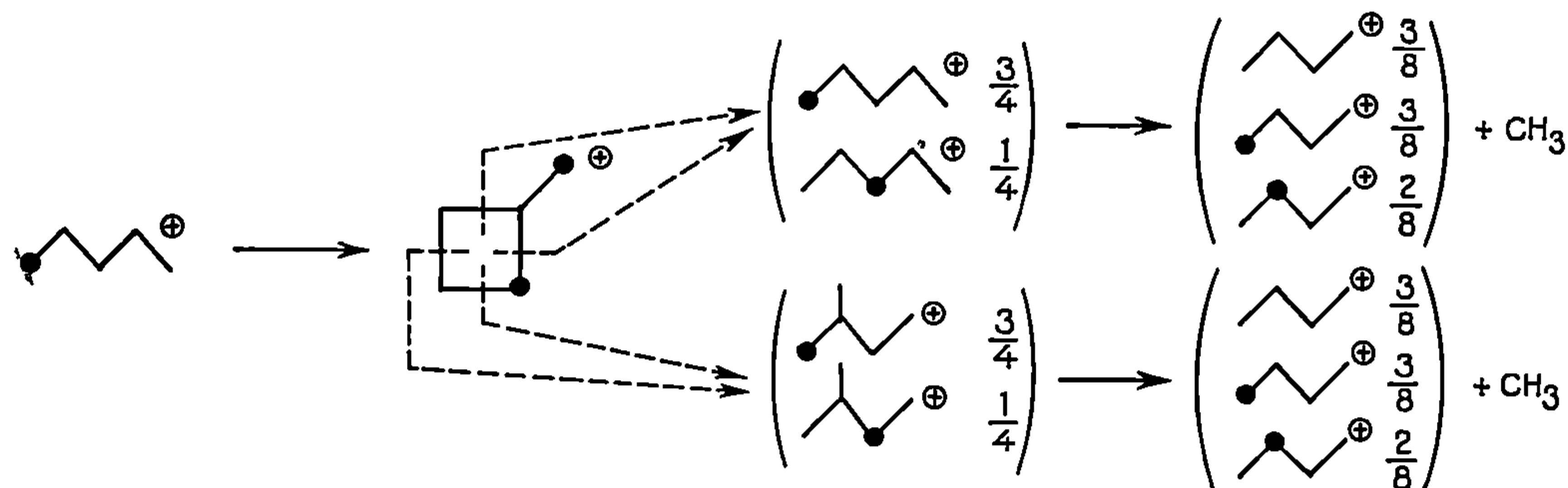
diffèrent de moins de 2 % des valeurs déjà obtenues, sous 25 eV, par l'un de nous, dans un travail antérieur ([4]) :

$$a_4 = 0,628. \qquad a_3 = 0,510.$$

Hexane (^{13}C)-1. — Les résultats obtenus avec l'hexane (^{13}C)-1 confirment les précédents. On remarque encore une fois la constance des abondances relatives, ici a_5 et a_4, avec une dispersion des mesures, faible, aux petites valeurs de l'énergie d'ionisation.

Discussion. — La constance des valeurs des abondances relatives a_{m-1} suggère pour la fragmentation « moins méthyle » ($P \rightarrow P - CH_3$) l'existence d'un seul mécanisme concerté, plutôt que l'action de deux mécanismes indépendants comme nous l'avions d'abord supposé.

On pourrait, par exemple, proposer un mécanisme comportant comme étape lente la formation d'un ion cyclique suivie d'une dégradation rapide en plusieurs ions après ouverture du cycle. L'intervention d'un intermédiaire cyclobutanique rendrait bien compte des résultats observés.



Les deux voies fournissent les mêmes proportions d'ions lourds : 5/8 et d'ions légers : 3/8. On prévoit donc $a_4 = 5/8 = 0{,}625$. C'est pratiquement la valeur que nous avons observée.

Partie expérimentale. — *Préparation des produits : pentane* (^{13}C)-1 *et hexane* (^{13}C)-1. — Le pentanol-2 (^{13}C)-1 et l'hexanol-2 (^{13}C)-1 ont été préparés par synthèse magnésienne à partir d'iodure de méthyle à 55 % de carbone-13. Les alcanes sont ensuite obtenus par déshydratation des alcools sur alumine à 250°C et hydrogénation des oléfines résultantes sur platine-alumine à 100°C, avec le montage décrit par l'un de nous ([5]).

Spectres de masse. — Ils ont été enregistrés sur un spectromètre « A. E. I. » M-S 2 G. Ces spectres ont été dépouillés selon la méthode décrite par l'un de nous ([4]) pour en extraire les abondances relatives a_{m-1}, a_{m-2} des ions lourds dans les fragments C_{m-1}, C_{m-2}.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

([1]) R. Viallard et M. Magat, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 1118.

([2]) M. V. Guriev, M. V. Tikhomirov et N. N. Tunitsky, *Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R.*, 123, 1958, p. 120.

([3]) J. H. Beynon, R. A. Saunders, A. Topham et A. E. Williams, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 114.

([4]) C. Corolleur, *Thèse*, Caen, 1969.

([5]) C. Corolleur, S. Corolleur et F. G. Gault, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(Laboratoire de Chimie générale B,
Faculté des Sciences,
esplanade de la Paix,
14-Caen, Calvados.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Interprétation du rôle de la pression en ablation gaz-solide.* Note (*) de M. **Pierre Joulain**, présentée par M. Paul Laffitte.

On applique la théorie formulée pour l'étude de l'ablation liquide-solide aux systèmes gaz-solide, en supposant que les réactifs et les produits gazeux sont adsorbés réversiblement à la surface du solide. Cette théorie permet de prévoir l'existence de vitesses d'ablation limites, qui correspondent aux vitesses obtenues sur propulseur.

Les travaux effectués au laboratoire sur l'étude de l'influence de la pression sur la vitesse d'ablation liquide-solide ont fait l'objet de deux Notes [(1), (2)].

Il faut remarquer, comme c'était déjà le cas pour les résultats obtenus à la pression atmosphérique (3), la parfaite similitude de nos résultats expérimentaux avec ceux observés par d'autres auteurs [(4) à (8)] lors de l'étude de l'influence de la pression sur la vitesse d'ablation des systèmes gaz-solide. Dans ce cas, les trois domaines ont également été mis en évidence : un premier domaine de faibles débits unitaires G où la vitesse d'ablation V_B dépend des caractéristiques de l'écoulement et est indépendante de la pression P, un second domaine de débits unitaires élevés où V_B est indépendante de l'écoulement mais dépend de la pression et un domaine intermédiaire où la vitesse d'ablation dépend à la fois de l'écoulement et de la pression.

L'analogie frappante entre l'expression empirique proposée par ces auteurs (4) :

$$V_B = ab\,G^{0,8}P^n / aG^{0,8} + bP^n$$

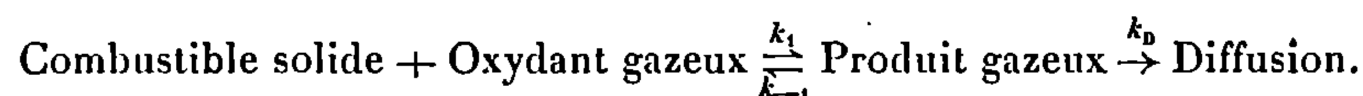
et l'équation obtenue en ablation liquide-solide (2) nous a conduit à étendre notre théorie à l'ablation gaz-solide.

La théorie de l'ablation liquide-solide (2) peut être généralisée aux réactions :



$$\text{Solide} + \text{Gaz}_1 \rightleftharpoons \text{Gaz}_2$$

particularisées comme suit :



$$\text{Combustible solide} + \text{Oxydant gazeux} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Produit gazeux} \overset{k_D}{\rightarrow} \text{Diffusion.}$$

On admet, d'autre part, que :

1° La réaction de surface est du premier ordre par rapport au gaz actif et irréversible ($k_{-1} = 0$) ;

2° Le transfert de chaleur n'a pas d'influence sur le transfert de matière ;

3° Les réactifs et produits gazeux sont adsorbés réversiblement à la surface du combustible solide. L'équilibre d'adsorption est régi par l'isotherme de Langmuir, ce qui donne comme concentration en oxydant adsorbé :

(1) $$C_{ox_{ads}} = C^0_{ox_{ads}} (1 - C_{gaz_2})\, b_2 P_{ox}/(+ b_2 P_{ox}),$$

avec $C_{ox_{ads}}$ = concentration en oxydant adsorbé et $C^0_{ox_{ads}}$ = concentration en oxydant adsorbé au recouvrement complet.

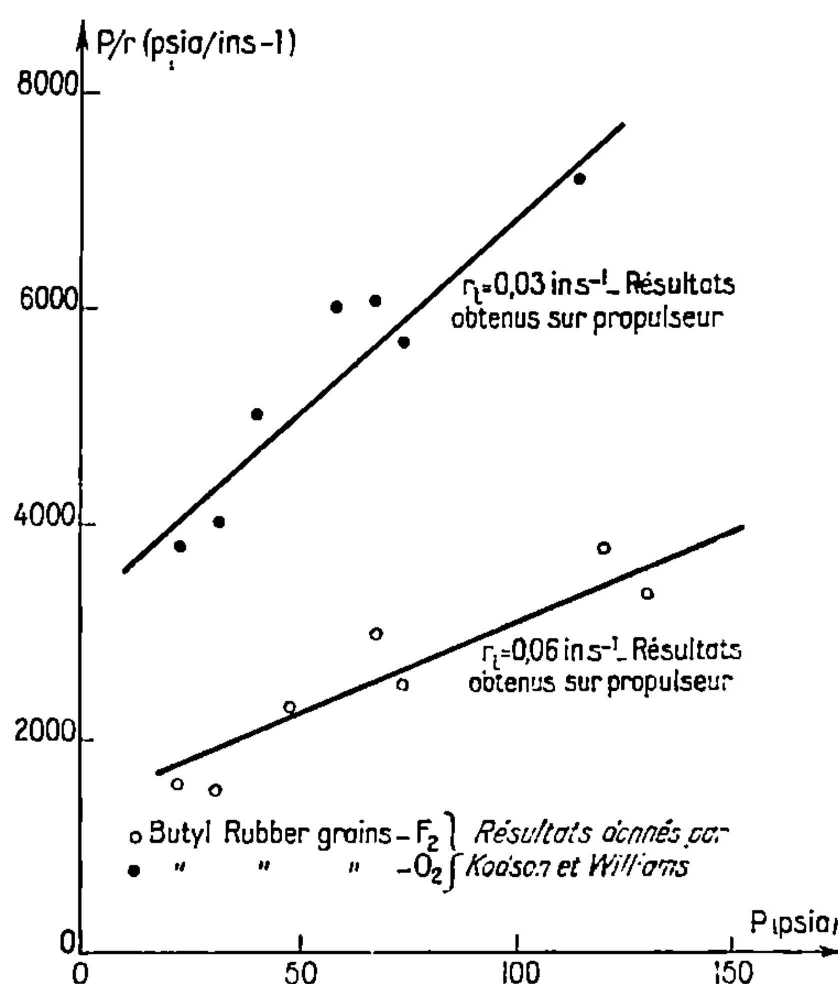


Fig. 1.

L'expression du bilan de matière est donnée par

(2) $$k_1 C_{ox_{ads}} C^W_B = k_D C_{gaz_2},$$

avec C^W_B, concentration en combustible à la paroi.

La vitesse d'ablation est alors donnée par l'expression

(3) $$V_B = [k_D k_1 C^0_{ox_{ads}} C^W_B b_2 P_{ox}/(1 + b_2 P_{ox})]/[k_D + k_1 C^0_{ox_{ads}} b_2 P_{ox}/(1 + b_2 P_{ox})]$$

qui devient, si l'on explicite la constante de diffusion k_D en fonction du débit unitaire G ($k_D = k_{ox}\, G^{0,8}$) et si l'on admet que dans le domaine de la pression considérée ([4]) l'isotherme de Langmuir se réduit à la représentation de Freundlich, c'est-à-dire

$$b_2 P_{ox}/(1 + b_2 P_{ox}) \simeq b_2 P^n_{ox}, \qquad \text{avec} \quad n < 1,$$

l'équation suivante :

(4) $$V_B = [k_{ox} G^{0,8} k_1 C^0_{ox_{ads}} C^W_B\, b_2 P^n_{ox}]/[k_{ox} G^{0,8} + k_1 C^0_{ox_{ads}} C^W_B\, b_2 P^n_{ox}].$$

Cette équation est analogue à l'expression empirique formulée par Smoot et Price ([4]).

L'équation (4) explique le rôle de la pression partielle en oxydant et l'indépendance de la vitesse d'ablation vis-à-vis de la pression totale, mais ne prévoit pas de limitation de la vitesse aux pressions élevées (l'isotherme de Freundlich n'étant plus valable), ce que prévoit l'équation (3) beaucoup plus générale.

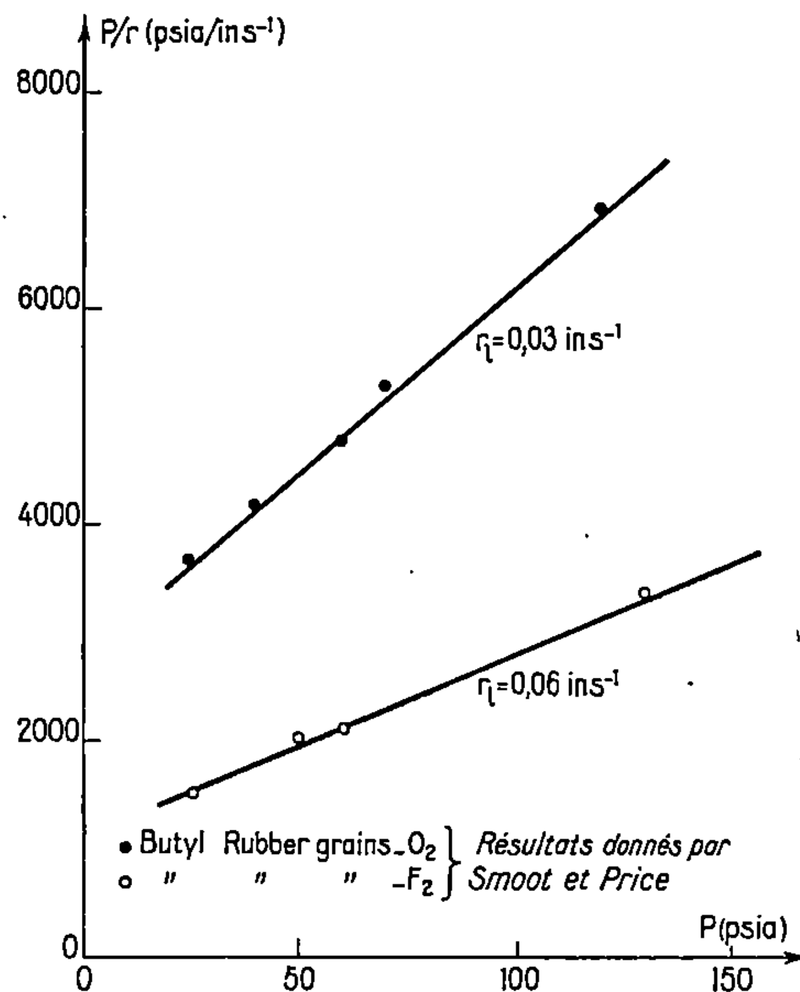


Fig. 2.

En effet, quand la pression devient très grande, $b_2 P_{ox}/1 + b_2 P_{ox}$ tend vers 1 et l'équation (3) se réduit, aux débits unitaires élevés ($k_D \gg k_1 C^0_{ox_{ads}} C^W_B$), à

$$V_B = k_1 C^0_{ox_{ads}} C^W_B = V_{B_l} = \text{Cte}. \tag{5}$$

Cette limitation de la vitesse d'ablation aux pressions et débits unitaires élevés n'a pas été envisagée par Smoot et Price ([4]), mais elle a été pressentie par Kodson et Williams ([8]), qui pensent que cette vitesse limite serait égale à celle obtenue sur propulseur.

Aux débits unitaires élevés, l'équation (3) se réduit à

$$V_B = k_1 C^0_{ox_{ads}} C^W_B b_2 P_{ox}/(1 + b_2 P_{ox}) = V_{B_l} b_2 P_{ox}/(1 + b_2 P_{ox}) \tag{6}$$

qui admet pour transformée linéaire de pente égale à l'inverse de la vitesse limite, l'expression

$$P_{ox}/V_B = P_{ox}/V_{B_l} + 1/(V_{B_l} b_2). \tag{7}$$

Cette représentation graphique appliquée aux résultats expérimentaux obtenus par d'autres auteurs [([5]) à ([8])] sur les systèmes « butyl rubber

grains — F_2 or O_2 » nous donne des droites à partir desquelles on tire des vitesses limites égales à celles observées sur propulseur (*fig.* 1 et 2).

En conclusion, la théorie de l'ablation liquide-solide s'applique de façon très satisfaisante aux systèmes gaz solide et permet d'atteindre les vitesses de réaction limites de ces systèmes, qui correspondent au recouvrement complet de la surface du combustible solide par l'oxydant adsorbé.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) P. JOULAIN, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2057.
(2) M. L. BERNARD et P. JOULAIN, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 192.
(3) M. L. BERNARD, M. AUZANNEAU et P. JOULAIN, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1188.
(4) L. D. SMOOT et C. F. PRICE, *A. I. A. A. Journal*, 3, n° 8, 1965, p. 1408-1413.
(5) L. D. SMOOT et C. F. PRICE, *A. I. A. A. Journal*, 4, n° 5, 1966, p. 910-915.
(6) L. D. SMOOT et C. F. PRICE, *A. I. A. A. Journal*, 5, n° 1, 1967, p. 102-107.
(7) E. MILLER, *A. I. A. A. Journal*, 4, n° 4, 1966, p. 752-753.
(8) F. J. KODSON et F. A. WILLIAMS, *A. I. A. A. Journal*, 5, n° 4, 1967, p. 774-777.

(*Laboratoire de Cinétique chimique,*
Faculté des Sciences,
avenue du Recteur-Pineau,
86-*Poitiers, Vienne.*)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur la cinétique de décomposition de l'oxalate de nickel dans l'hydrogène*. Note (*) de MM. **Jean-Louis Dorémieux** et **Pierre Brissaud**, présentée par M. Paul Laffitte.

Après une courte période à vitesse décroissante, la décomposition de l'oxalate de nickel en courant d'hydrogène suit la loi topocinétique d'Avrami-Erofeev $\alpha = 1 - \exp - kt^n$, avec $n = 3$ pour $0{,}02 < \alpha < 0{,}15$, $n = 2$ pour $0{,}10 < \alpha < 0{,}85$ et la loi d'ordre 1 pour $0{,}90 < \alpha < 0{,}98$.

La thermolyse de l'oxalate de nickel a donné lieu à de nombreuses publications. Le mécanisme de réaction le plus fréquemment proposé [(1) à (5)] consiste en un processus de transfert électronique de l'anion vers le cation, conduisant à la formation de nickel et de radicaux C_2O_4 instables qui se décomposent en CO_2. La présence d'une petite quantité de NiO dans le produit solide et de CO dans les gaz dégagés a permis d'envisager un autre schéma réactionnel : formation de NiO, CO et CO_2, suivie de la réduction de l'oxyde par le gaz [(6), (7)]. H. Charcosset et coll (8) expliquent différemment l'apparition de NiO : oxydation du nickel issu de la réaction primaire par la fraction de l'eau de constitution de $NiC_2O_4, 2H_2O$ subsistant après déshydratation.

La décomposition en atmosphère d'hydrogène a été peu étudiée [(8) à (12)]. On constate que la vitesse de réaction est plus élevée en présence d'hydrogène que sous vide, et que la phase gazeuse renferme des proportions notables, et variables, de CO et CH_4, mais il n'est pas possible de dire si l'action de H_2 est limitée à des réactions secondaires ou si elle s'exerce au niveau du mécanisme primaire. Une étude cinétique pouvait apporter des précisions; nous l'avons entreprise dans le cadre de recherches sur l'élaboration d'alliages pulvérulents par réduction d'oxalates mixtes (13); elle s'ajoute aux études cinétiques relatives à la thermolyse sous vide [(1) à (5)].

Les réactions ont été suivies par A. T. G. (analyse thermo-gravimétrique). L'oxalate $NiC_2O_4, 2H_2O$ (prise de 50 mg) est d'abord déshydraté *in situ* par chauffage à 60°C/h et maintien 4 h à 180°C sous 10^{-5} Torr; il contiendrait encore de l'ordre de 0,8 % d'eau (8). La décomposition isotherme est ensuite réalisée en courant d'hydrogène préchauffé (8 l/h); on opère à sept températures échelonnées entre 211 et 273°C. Les thermogrammes sont analogues à ceux enregistrés lors de la thermolyse sous vide; ils comportent une première période à vitesse décroissante; la perte de poids correspondante qui débute durant la montée en température ne peut qu'être évaluée : 1 % environ de la perte de poids totale $\Delta P f$. Nous n'avons donc pas recherché de représentation mathématique de cette partie de la courbe, qui pourrait correspondre à une réaction superficielle [(2), (3), (4)].

Après cette période le thermogramme a une allure sigmoïde (*fig.* 1). L'avancement réactionnel α est supposé égal à $\Delta P/\Delta Pf$; celui de la réaction principale est $\alpha'' = \alpha - \alpha_0/1 - \alpha_0$. La valeur de α_0, degré d'avancement à la fin de la réaction initiale, est mal définie. L'origine des temps pour la réaction principale est incertaine mais cette incertitude est éliminée par emploi de transformées ne faisant intervenir que des fonctions linéaires du temps.

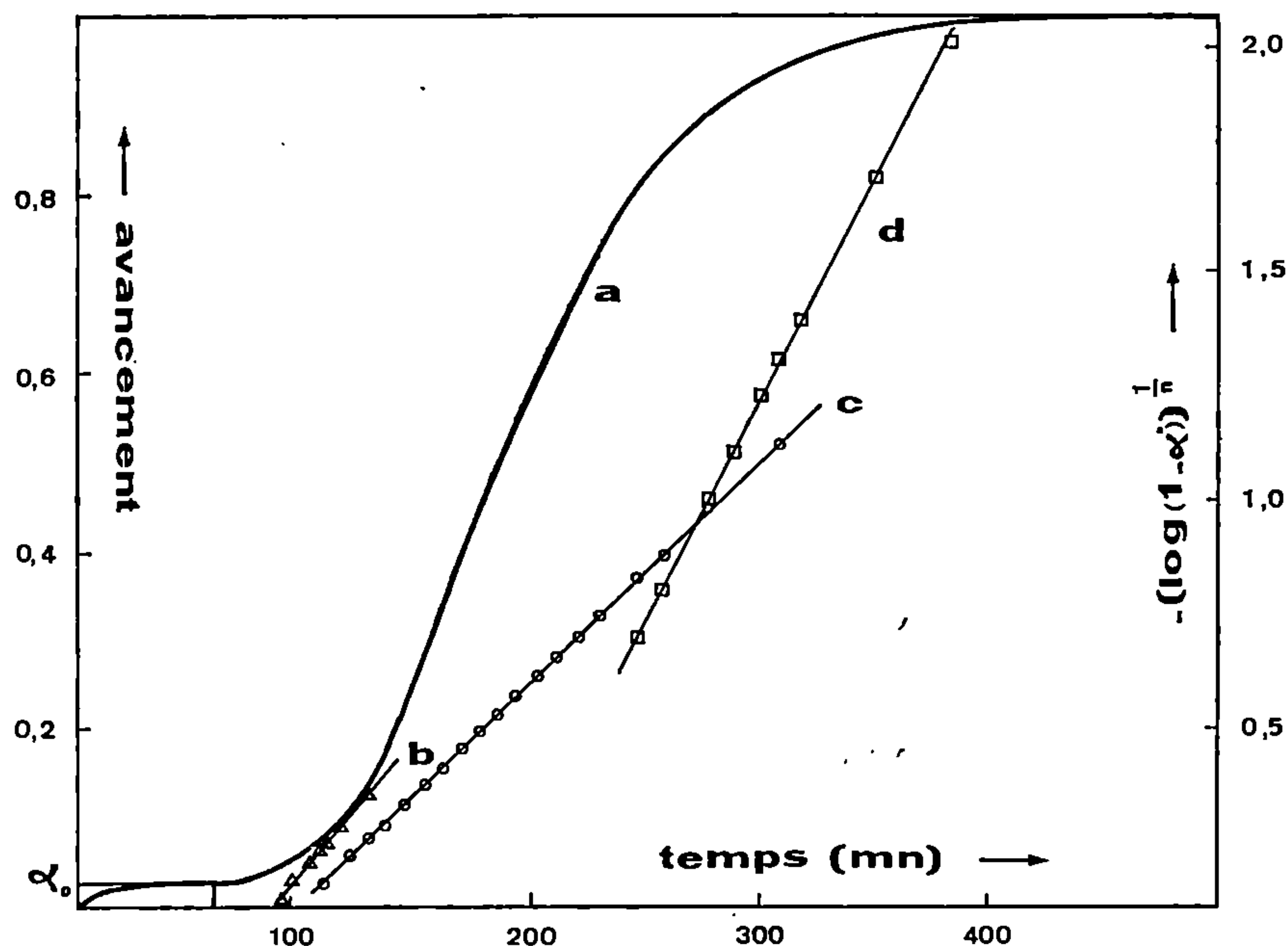


Fig. 1. — Décomposition à 240°C;

a : avancement réactionnel α;

b : $[-\log(1-\alpha'')]^{1/3}$; *c* : $[-\log(1-\alpha'')]^{1/2}$; *d* : $-\log(1-\alpha'')$.

La relation d'Avrami-Erofeev $\alpha = 1 - \exp\text{-}kt^n$ est très nettement la mieux suivie des lois cinétiques classiques. Ainsi, à 240°C, elle rend compte de la réaction pour $0{,}01 \leqq \alpha'' \leqq 0{,}95$, alors que la loi de Prout-Tompkins ne convient qu'au-delà de $\alpha'' = 0{,}4$, la loi d'ordre 2/3 pour $0{,}5 < \alpha'' \leqq 0{,}9$, une loi du second degré par rapport au temps pour $0{,}05 < \alpha'' < 0{,}25$. L'exposant n est déterminé d'après l'équation

$$\log_e \frac{\frac{d\alpha}{dt}}{1-\alpha} = \frac{n-1}{n} \log_e[-\log_e(1-\alpha)] + \frac{1}{n}\log_e k + \log_e n,$$

dérivée de la relation d'Avrami - Erofeev. Les représentations de $\log[(d\alpha''/dt)/(1-\alpha'')]$ en fonction de $\log[-\log(1-\alpha'')]$ comportent trois segments de droites dont les pentes fournissent les valeurs suivantes : $n = 3$ pour $0{,}02 \leqq \alpha'' \leqq 0{,}15$, $n = 2$ pour $0{,}10 \leqq \alpha'' \leqq 0{,}85$ et $n = 1$

pour $0{,}90 \leqq \alpha'' \leqq 0{,}98$; les intervalles indiqués varient légèrement d'un thermogramme à l'autre. Les coefficients de vitesse k sont obtenus par mesure des pentes des droites $[-\log_e(1-\alpha'')]^{1/n} = Kt + c$ (*fig.* 1). Les points représentatifs de $\log K = f(1/T)$ s'alignent sur trois droites sensiblement parallèles (*fig.* 2) correspondant aux trois phases cinétiques de la réaction. L'énergie d'activation est déduite des relations $k_A = A \exp(-E/RT)$ et $k_A = nk^{1/n} = nK$; $E = 40{,}3$ kcal.mole^{-1}.

D'après la théorie d'Erofeev n est égal à $\sigma + b$, où σ est le nombre d'étapes successives dans la création des centres de réaction, et b égale 1,

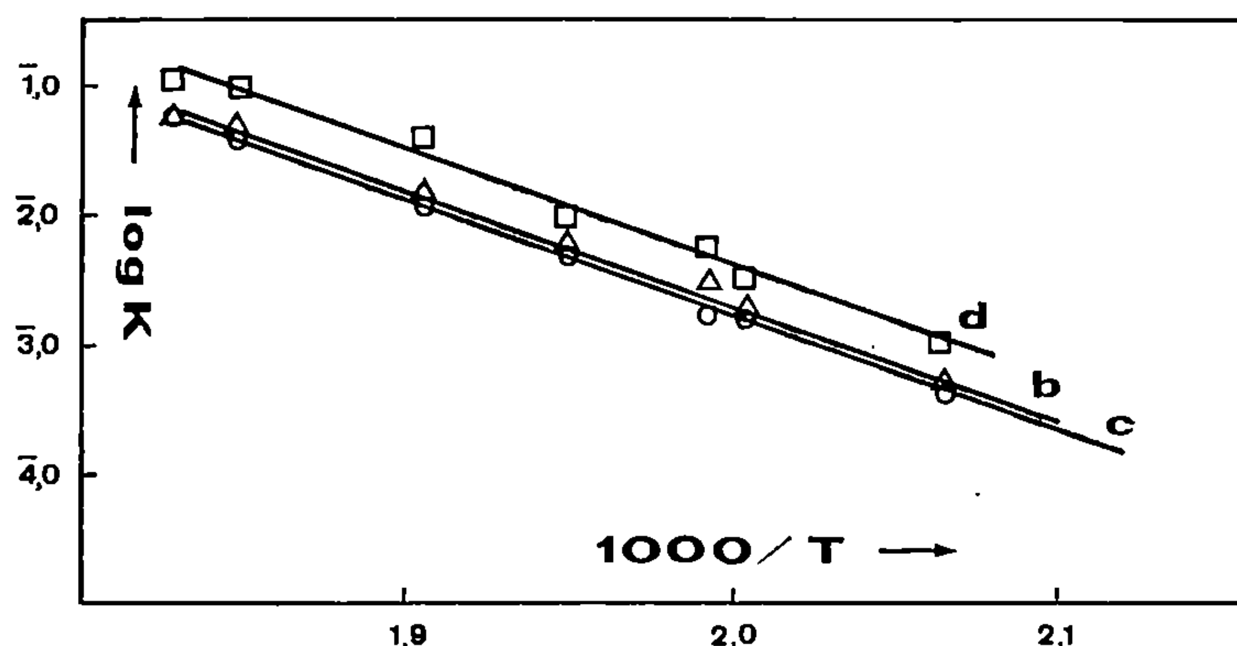


Fig. 2. — Chacune des droites *b*, *c*, *d* correspond à l'une des phases de la décomposition.

2 ou 3 suivant le mode de croissance des germes. Nos résultats suggèrent que la décomposition de l'oxalate de nickel dans l'hydrogène comporte une phase de formation de germes à développement bidimensionnel ($\sigma = 1$, $b = 2$,) suivie d'une phase de croissance où la part de la germination devient négligeable ($n = b = 2$). La loi de décroissance unimoléculaire, qui s'applique ici pour $\alpha'' > 0{,}9$, régit fréquemment la phase finale de décomposition de solides, elle serait une conséquence de la fragmentation du produit initial ([14]).

Cette cinétique est à rapprocher de celle déterminée par P. W. M. Jacobs et A. R. Tariq Kureishy ([2]) pour la thermolyse sous vide : la réaction principale suit également la loi d'Avrami-Erofeev, avec $n = 2$ pour $0{,}05 < \alpha'' < 0{,}85$ environ, et la loi d'ordre 1 pour $0{,}56 < \alpha'' < 0{,}97$. D'autres lois ont été proposées [([1]), ([3]), ([4]) ([5])] mais elles ne s'appliquent bien que dans des domaines plus restreints. Il est à noter que l'énergie d'activation de la décomposition dans l'hydrogène, 40,3 kcal.mole^{-1}, reste la même au cours des trois phases cinétiques de la réaction. Sa valeur est supérieure à celles déterminées pour la réaction sous vide : 30 à 36 kcal.mole^{-1} [([1]) à ([5])] ; mais elle est identique à celle indiquée pour la thermolyse à pression atmosphérique en présence des gaz dégagés ([6]) : 40,4 kcal.mole^{-1}.

En conclusion, la présence d'hydrogène modifie peu la cinétique de décomposition de l'oxalate de nickel. L'énergie d'activation trouvée est plus élevée que sous vide, mais l'écart n'est pas pleinement significatif, compte tenu des différences expérimentales. Par ailleurs la loi topocinétique suivie est représentative d'une nucléation au hasard dans le solide, alors que l'intervention directe de l'hydrogène devrait plutôt conduire à une loi caractérisant la propagation de germes à partir de la surface. Il est donc probable que le mécanisme élémentaire de décomposition est, sinon inchangé, du moins peu modifié par l'effet de l''hydrogène, et que la réelle action promotrice de ce gaz soit le fait de phénomènes secondaires.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) V. DANEŠ et V. PONEC, *Collect. czech. chem. Commun.*, 23, 1958, p. 848.
(2) P. W. M. JACOBS et A. R. T. KUREISHY, *Proceedings Fourth Internat. Symp. Reactivity of solids*, Amsterdam, 1960, p. 352.
(3) E. G. PROUT et M. E. BROWN, *A. S. T. M. Spec. Tech. Publ.*, 359, 1963, p. 38.
(4) D. A. DOMINEY, H. MORLEY et D. A. YOUNG, *Trans. Faraday Soc.*, 61, 1965, p. 1246.
(5) J. A. ALLEN et D. E. SCAIFE, *J. phys. Chem.*, 58, 1954, p. 667.
(6) V. P. KORNIENKO, *Sbornik Nauch. Rabot, Akad. Nauk B. S. S. R. Inst. Khim.*, 5, 1956, p. 92; *Ukrain. Khim. Journal*, 23, 1957, p. 159.
(7) R. DAVID, *Thèse*, Paris, 1956; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1960, p. 719.
(8) H. CHARCOSSET, L. TOURNAYAN et Y. TRAMBOUZE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 925.
(9) L. TOURNAYAN, H. CHARCOSSET, Y. TRAMBOUZE et G. BLANDENET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1553.
(10) J. NOVÁKOVÁ et V. DANEŠ, *Collect. czech. chem. Commun.*, 25, 1960, p. 1118 et 2477; 27, 1962, p. 1105.
(11) H. DREYER et D. NEHRING, *Naturwissenschaft.*, 47, 1960, p. 132.
(12) H. G. WIEDEMAN et D. NEHRING, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 304, 1960, p. 137.
(13) J.-L. DORÉMIEUX, E. PICHON, P. DUGLEUX et G. CIZERON, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 940.
(14) W. E. GARNER, *Chemistry of the Solid State*, Butterworths, Londres, 1955, p. 211.

(Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris, associé au C.N.R.S., 60, boulevard Saint-Michel, 75-Paris, 6e.)

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Réaction du carbone avec l'hydrogène ou des mélanges d'hydrogène et d'azote soumis à la décharge électrique.* Note (*) de MM. MICHEL COULON et LUCIEN BONNETAIN, présentée par M. Maurice Letort.

L'étude, en fonction de la température, de la vitesse de formation de méthane par réaction de l'hydrogène atomique avec le carbone confirme l'existence d'un maximum aigu à 550°C.

Lors de la réaction d'un mélange d'hydrogène et d'azote excité par la décharge électrique, la vitesse de formation de l'acide cyanhydrique présente deux maximums, l'un à 550°C, l'autre à 1100°C.

La vitesse de formation de méthane à partir d'hydrogène moléculaire et de carbone solide est très faible au-dessous de 800°C; par ailleurs, au-dessus de cette température la constante d'équilibre thermodynamique de cette réaction devient inférieure à l'unité de telle sorte que la formation en quantité notable de méthane par cette réaction directe n'est possible que sous fortes pressions [1]. Cependant si le carbone est porté à des températures supérieures à 2 000°C dans des dispositifs non isothermes, il peut y avoir même sous basses pressions production de méthane et d'autres hydrocarbures par suite de la sublimation du carbone et de la formation de divers radicaux libres qui réagissent en phase gazeuse [[2] à [6]].

Lorsque le carbone est mis au contact d'hydrogène excité par une décharge (la phase gazeuse comporte alors une certaine concentration d'atomes) la formation de méthane devient décelable même sous basses pressions dans un large domaine de température. En effet, bien que Vastola, Walker et Wighman [7] n'aient noté de réaction que dans le cas où le carbone est dans la zone de décharge, Blackwood et Mc Taggart [8] ainsi que King et Wise [9] ont pu déceler la formation de méthane par réaction de l'hydrogène atomique sur différents charbons ou sur des films de carbone placés en dehors de la décharge. Tout récemment Wood et Wise [10] ont signalé l'existence d'un maximum de la vitesse de réaction lorsque la température du carbone est de 800°K.

Dans notre dispositif expérimental un courant d'hydrogène de débit constant sous des pressions comprises entre 10^{-1} et 10 Torr est excité par hyperfréquence (2 450 Mc) par passage dans une cavité résonnante. A 10 cm en aval de la limite visible de la décharge, le flux gazeux contenant les atomes [11] arrive en contact d'un filament de carbone (diamètre : 0,3 mm; surface géométrique : 1 cm²; filament fourni par les Établissements Planchon) chauffé par effet Joule. Une partie des gaz est prélevée de façon permanente pour être analysée au spectromètre de masse.

A débit, pression et puissance d'excitation constants, la vitesse de formation de CH_4 varie en fonction de la température du filament de carbone d'une façon singulière (*fig.* 1). Cette vitesse qui est sensiblement nulle à la température ambiante passe par un maximum aigu entre 550 et 600°C, résultat confirmant l'observation de Wood et Wise. Un deuxième maximum beaucoup moins net que le précédent est observé aux environs de 1000°C et enfin la vitesse de formation de méthane croît régulièrement

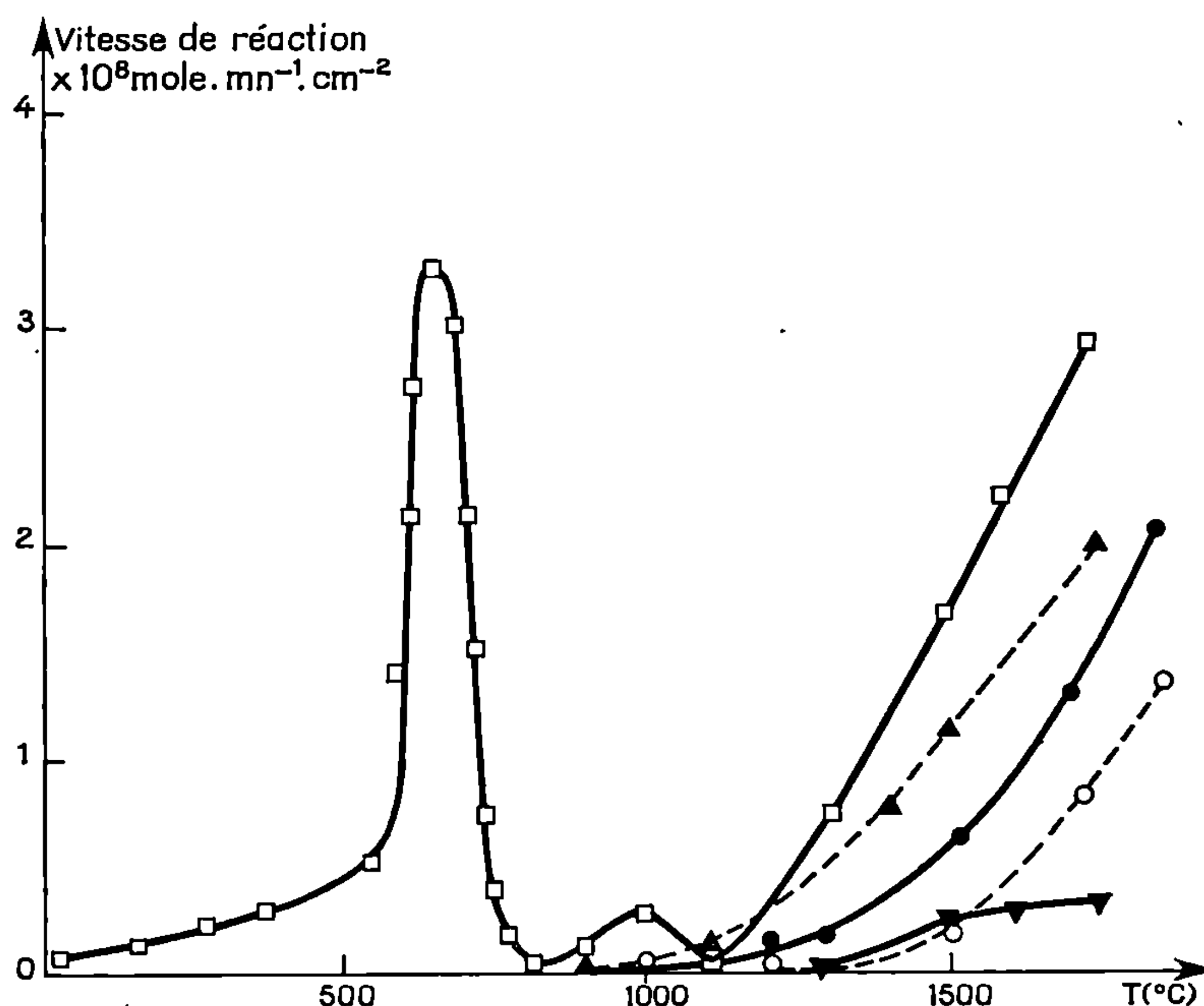


Fig. 1. — Réaction du carbone avec l'hydrogène pur (pression : 1,3 mm de mercure).

Soumis à la décharge. Produits formés { □ méthane, ● propane, ▼ éthane.

Non soumis à la décharge. Produits formés { ▲ éthane, ○ propane.

au-delà de 1200°C alors qu'il se forme également des hydrocarbures supérieurs, sans doute un mélange d'éthane, éthylène et propane (les quantités produites sont trop faibles pour permettre de distinguer sûrement leurs spectres de craquage; nous avons supposé (*fig.* 1) qu'il y a essentiellement de l'éthane et du propane).

Des expériences annexes effectuées dans les mêmes conditions de débit et de pression sans exciter le courant gazeux montrent qu'en dessous de 1200°C la réaction est entièrement imputable aux atomes d'hydrogène (*fig.* 1). Les valeurs absolues de vitesse de formation croissent avec la pression partielle d'hydrogène atomique, mais l'allure générale de la courbe reste la même.

Outre les expériences précédentes avec l'hydrogène, nous avons aussi utilisé des mélanges d'azote et d'hydrogène excités. Le produit attendu est en ce cas l'acide cyanhydrique car les hydrocarbures susceptibles de se former réagissent extrêmement vite avec l'azote excité ([11]). L'azote excité seul ne réagissant pratiquement pas avec le carbone, comme nous l'avons vérifié, on pourrait donc s'attendre à retrouver avec le mélange la même variation de la vitesse de réaction qu'avec l'hydrogène pur.

La vitesse de formation d'acide cyanhydrique lors de la réaction d'un mélange d'azote et d'hydrogène excités avec le carbone (*fig.* 2) présente effectivement le même maximum entre 550 et 600°C. A noter que l'acide cyanhydrique ne peut provenir de la réaction de l'ammoniac, qui se forme en quantité négligeable dans la décharge, sur le carbone. En effet, nous

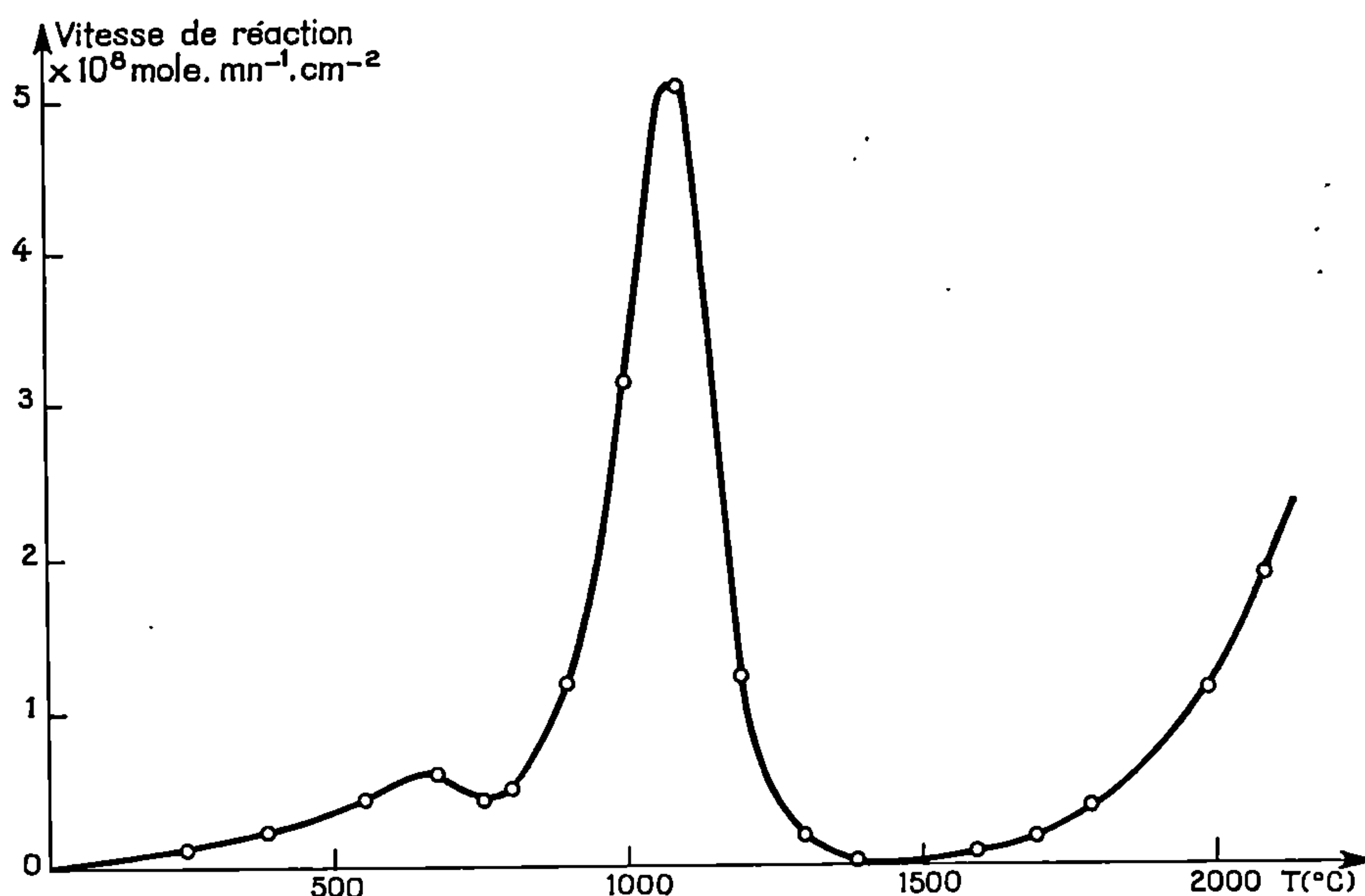


Fig. 2. — Réaction du carbone avec le mélange hydrogène azote excité (pression totale : 5 à 10^{-1} mm de mercure; 1,8 % H_2; 98,2 % N_2).

opérons toujours avec un excès d'azote par rapport à l'hydrogène de telle sorte que d'éventuels radicaux NH ou NH_2 formés dans la décharge réagiraient immédiatement avec l'azote atomique ou l'azote moléculaire excité en donnant de l'azote moléculaire et de l'hydrogène [([12]), ([13])].

Étant donné la vitesse de formation du méthane avec l'hydrogène pur excité, la formation d'acide cyanhydrique au-dessous de 800°C peut s'expliquer par la réaction secondaire en phase gazeuse entre le métane initialement formé et l'azote atomique. Par contre, on observe ensuite un deuxième maximum à 1100°C qui met en jeu des vitesses environ 100 fois trop grandes pour pouvoir faire intervenir un processus analogue au précédent. Il semble qu'entre 800 et 1300°C les atomes d'azote réagissent

avec l'hydrogène chimisorbé sur la surface du carbone pour donner directement l'acide cyanhydrique. En effet, la valeur absolue du maximum est indépendante de la pression partielle d'hydrogène dans un large domaine de concentration ce qui peut s'expliquer en admettant une saturation de la surface du carbone par l'hydrogène chimisorbé.

L'étude approfondie de ces réactions est poursuivie.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) KURT HEDDEN, *Proceedings of the Vth Conference on Carbon*, I, Pergamon Press, 1962.
(2) J. T. CLARKE et B. R. FOX, *J. Chem. Phys.*, 46, n° 3, 1967.
(3) Z. SZABO, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3497.
(4) R. F. BADDOUR et J. M. IWASGK, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 1, 1962, p. 169.
(5) R. F. BADDOUR et J. L. BLANCHET, *Ind. Eng. Chem. Process Design Develop.*, 3, 1964, p. 258.
(6) R. E. DUFF et S. H. BAUER, *J. Chem. Phys.*, 36, 1962, p. 1754.
(7) F. J. VASTOLA, P. L. WALKER et J. P. WIGHTMAN, *Carbon*, 1, 1963, p. 11-16.
(8) J. D. BLACKWOOD et F. K. MAC TAGGART, *Austr. J. Chem.*, 12, 1959, p. 533-542.
(9) A. B. KING et H. WISE, *J. Phys. Chem.*, 67, n° 6, 1963, p. 1163-11709.
(10) B. J. WOOD et H. WISE, *C. A.*, 70, 1969, p. 249, 71398 S, A. D. 676.237.
(11) C. MAVROYANNIS et C. A. WINKLER, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 240.
(12) G. R. FREEMAN et C. A. WINKLER, *J. Phys. Chem.*, 59, 1955, p. 371.
(13) A. N. WRIGHT, R. L. NELSON et C. A. WINKLER, *Can. J. Chem.*, 40, 1962, p. 1082.
(14) B. J. WOOD et H. WISE, *J. Phys. Chem.*, 65, 1961, p. 1976.

(*Laboratoire de Chimie minérale et Électrochimie, Laboratoire associé au C. N. R. S., E.N.S.E.E.G., 39-41, boulevard Gambetta, 38-Grenoble, Isère.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Étude électrochimique du pouvoir protecteur des films passifs sur un acier inoxydable.* Note (*) de M. **Georges Plante**, présentée par M. Georges Chaudron.

Par des mesures électrochimiques, on montre que le pouvoir protecteur des films de passivation formés sur un acier inoxydable 18-10 en milieu nitrique bouillant, croît avec la tension d'électrode à laquelle ils ont été formés.

La passivité des aciers est généralement attribuée à la présence, à la surface du métal, d'une couche adsorbée [1] ou d'un film plus épais [[2], [3]]. L'existence de ce dernier ayant pu être mise en évidence par des méthodes optiques [4] dans un domaine de potentiel comprenant le palier de passi-

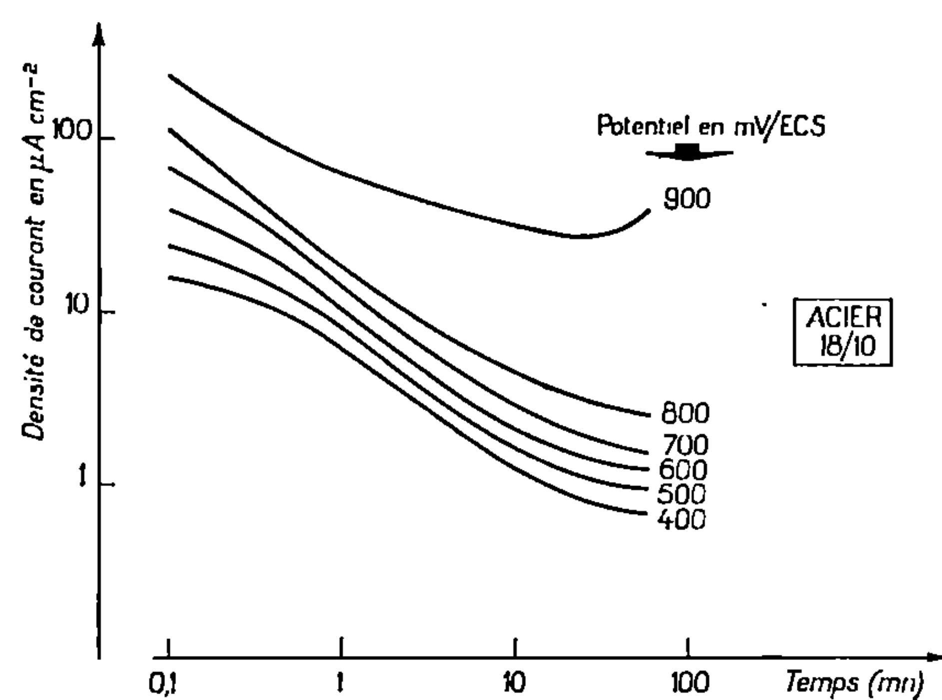


Fig. 1. — Évolution de l'intensité pendant la première heure après un décapage *in situ*. Échelles logarithmiques pour *i* et pour *t*.

vité et le début de la transpassivité, nous nous sommes proposé d'étudier son pouvoir protecteur et plus particulièrement l'influence de son potentiel de formation.

L'acier utilisé pour ces essais est à l'état hypertrempé et a la composition suivante :

$$C = 0{,}012\ \%, \qquad Cr = 17{,}3\ \%, \qquad Ni = 10{,}4\ \%.$$

Les mesures électrochimiques sont effectuées dans une solution d'acide nitrique 5 N à l'ébullition ($\theta = 107^{\circ}C$).

Pour une tension imposée à l'acier, l'intensité du courant anodique est proportionnelle à sa vitesse de corrosion et les ions métalliques passent en solution ou participent à la formation du film; cependant pour un potentiel fixé, la tendance des ions à quitter le réseau métallique reste constante et toute variation du courant anodique traduit uniquement une modification du pouvoir protecteur du film de passivation.

Avant chaque essai, le métal est polarisé pendant un temps très court à un potentiel situé dans le domaine transpassif (par exemple 0,6 s à + 1 V/E. C. S.).

Ce traitement produit un décapage complet de la surface et permet en particulier d'éliminer les films passifs (parfois colorés) présents sur l'éprouvette qui ne peuvent pas, en raison du milieu utilisé ici, être réduits cathodiquement.

Sur un acier ainsi activé, on observe à tension d'électrode constante, une décroissance de l'intensité en fonction du temps (*fig.* 1) qui traduit

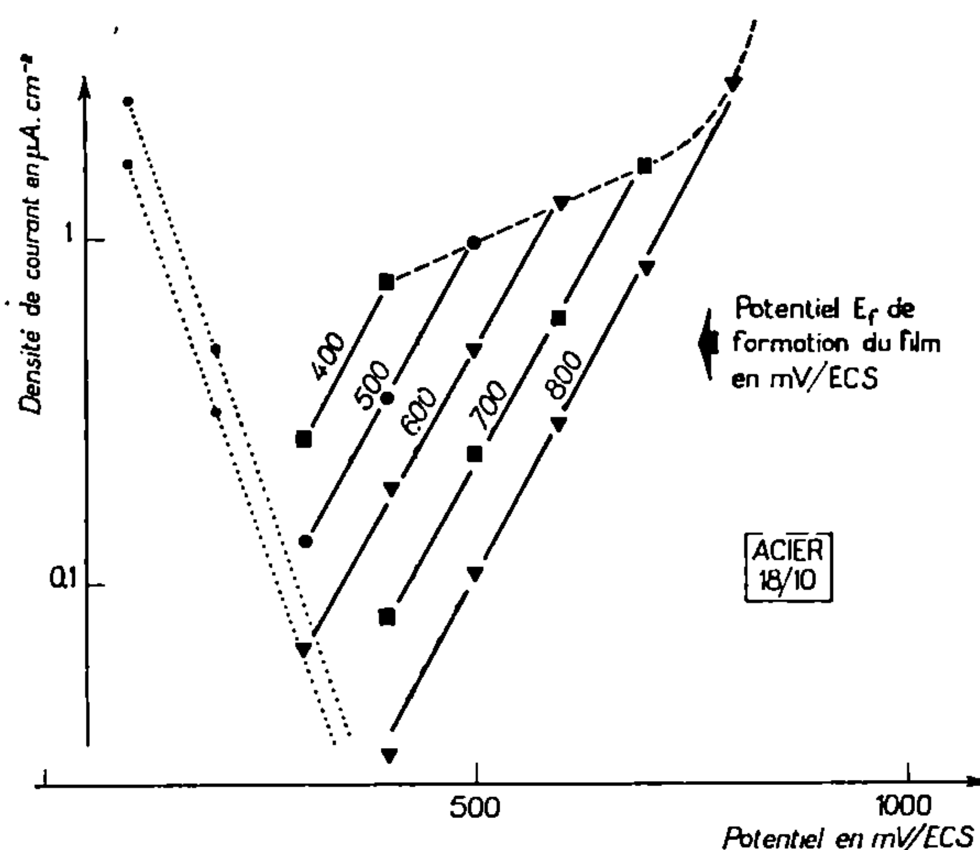


Fig. 2. — Intensité des réactions anodiques et cathodiques obtenues, pour diverses tensions d'électrode du domaine passif, en présence de films déterminés.

une passivation de l'alliage. Ce phénomène relativement lent correspond très vraisemblablement à la formation d'un film pluriatomique. En effet, des cinétiques du même ordre ont été observées dans des essais où l'existence d'un tel film a pu être mise en évidence par réduction électrochimique dans la solution ([5]) ou par observation ellipsométrique ([6]).

Les expériences suivantes consistent, après avoir ainsi formé un film à une tension E_F (pendant 1 h, afin d'obtenir une intensité pratiquement constante), à imposer à l'acier une nouvelle tension, inférieure à E_F.

A ce nouveau potentiel, correspond une valeur de l'intensité plus faible qui reste constante pendant plusieurs heures; le film n'évolue donc pratiquement pas au cours de l'essai et il est alors possible de mesurer en présence d'un même film les intensités qui le traversent à divers potentiels.

L'ensemble des mesures est reporté sur le diagramme de la figure 2, qui est relatif à des films formés à des tensions comprises entre + 400 et + 800 mV/E. C. S.

Ce diagramme permet en outre de comparer pour une même tension d'électrode, les intensités obtenues en présence de films différents; on remarque que pour une même durée de formation les films créés à une tension plus élevée du palier de passivité sont plus protecteurs. Ce résultat n'est pas spécifique du milieu utilisé ici et l'on peut interpréter de la même manière des essais effectués sur le fer et le nickel en milieu sulfurique à température ordinaire [(7), (8)].

En conclusion, au moyen de techniques électrochimiques simples et dans des conditions expérimentales bien déterminées, il est possible de créer à la surface de l'acier inoxydable immergé dans l'acide nitrique bouillant, des films de passivation bien définis. Le pouvoir protecteur de ces films augmente lorsque le potentiel auquel ils ont été formés est plus élevé.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) H. H. UHLIG et S. S. LORD Jr, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 1953, p. 216-221.
(2) U. R. EVANS, *The Corrosion and Oxydation of Metals. Scientific principles and practical applications*, Ed. Edward Arnold, London, 1960.
(3) J. L. ORD, *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1966, p. 213-217.
(4) V. V. ANDREEVA, *Proceedings Second International Congress on Metallic Corrosion*, New-York, 1963, p. 535-546.
(5) V. MARKOVAC et M. COHEN, *J. Electrochem. Soc.*, 114, 1967, p. 674-678.
(6) J. KRUGER, *Corrosion*, U. S., 22, 1966, p. 88-97.
(7) G. OKAMATO, H. KOBAYASHI, M. NAGAYAMA et N. SATO, *Z. Elektrochem.*, 62, 1958, p. 775.
(8) I. A. AMMAR et S. DARWISH, *Electrochim. Acta*, 12, 1967, p. 225-239.

(*Commissariat à l'Énergie atomique,*
Service d'Étude de la Corrosion
et d'Électrochimie,
C. E. N./Saclay, B. P. nº 2,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur la mesure d'un effet galvanomagnétique dans les solutions électrolytiques.* Note (*) de M. **Jean-Paul Velly**, présentée par M. Georges Champetier.

1. Introduction. — Peu d'expérimentateurs ont apporté la preuve de l'existence d'un effet galvanomagnétique dans les solutions électrolytiques. On peut raisonnablement penser que l'effet est nécessairement petit à cause de la faible mobilité des ions. La difficulté consiste à extraire ces petits effets cachés justement par des effets parasites.

E. J. Picard ([1]), en 1965, a mis en évidence un effet Hall ou, au moins, un effet galvanomagnétique dans les solutions électrolytiques. La cuve utilisée est parallélépipédique, la méthode est analogue à celle de Russel et Wahlig ([2]) dans le cas où le courant et le champ sont tous deux alternatifs à des fréquences différentes.

2. Méthode expérimentale. — Sur sa proposition, nous avons étudié une méthode particulière d'étude de l'effet précédent. C'est la méthode de Corbino ([3]). Un courant alternatif radial passe entre le centre et la périphérie d'un disque de gel électrolytique. En présence d'un champ magnétique constant homogène perpendiculaire au plan du disque, il apparaît un courant circulaire. Une tension induite est détectée en plaçant une bobine autour du disque.

Du fait de la petitesse des signaux à mesurer, nous utilisons un système de mesure utilisant un amplificateur à détection synchrone. Une tension de référence convenablement amplifiée pilote le circuit de détection. Il ne laisse passer que la composante du signal qui a la même fréquence et une différence de phase constante par rapport au signal de référence. Celui-ci est produit par le même générateur que la tension appliquée à l'échantillon. Nous observons à la sortie une tension continue. Une grande constante de temps de l'ordre de quelques secondes élimine les fluctuations qui se produisent encore.

Les gels électrolytiques utilisés sont des gels de $K_4Fe(CN)_6$. L'intensité maximale de l'induction magnétique est voisine de 1 Wb/m^2. La bobine de détection est constituée de 10 000 tours de fil de diamètre 5/100 de millimètre. La différence de potentiel mesurée est inférieure à 1 μV.

3. Résultats. — A cause du faible niveau des signaux des conclusions n'ont pu être tirées qu'après de nombreuses expériences pour un gel déterminé. Les gels utilisés très conducteurs ($\sigma \sim 0,1\ \Omega^{-1}.cm^{-1}$) permettent de faire passer des intensités allant jusqu'à 50 mA avec l'amplificateur de puissance dont nous disposons.

Malgré un usinage soigné de la cellule la symétrie de l'échantillon n'est pas parfaite. Une tension d'une centaine de microvolts apparaît donc aux bornes de la bobine en l'absence de champ magnétique. Convenablement compensée en amplitude et en phase nous parvenons à abaisser son niveau à 0,2 μV. Ce faux zéro reste très stable si on prend la précaution d'attendre que l'équilibre thermique s'établisse dans l'échantillon. L'amplitude du signal mesuré est de 0,2 μV avec $I = 50$ mA, $B = 1$ Wb/m²

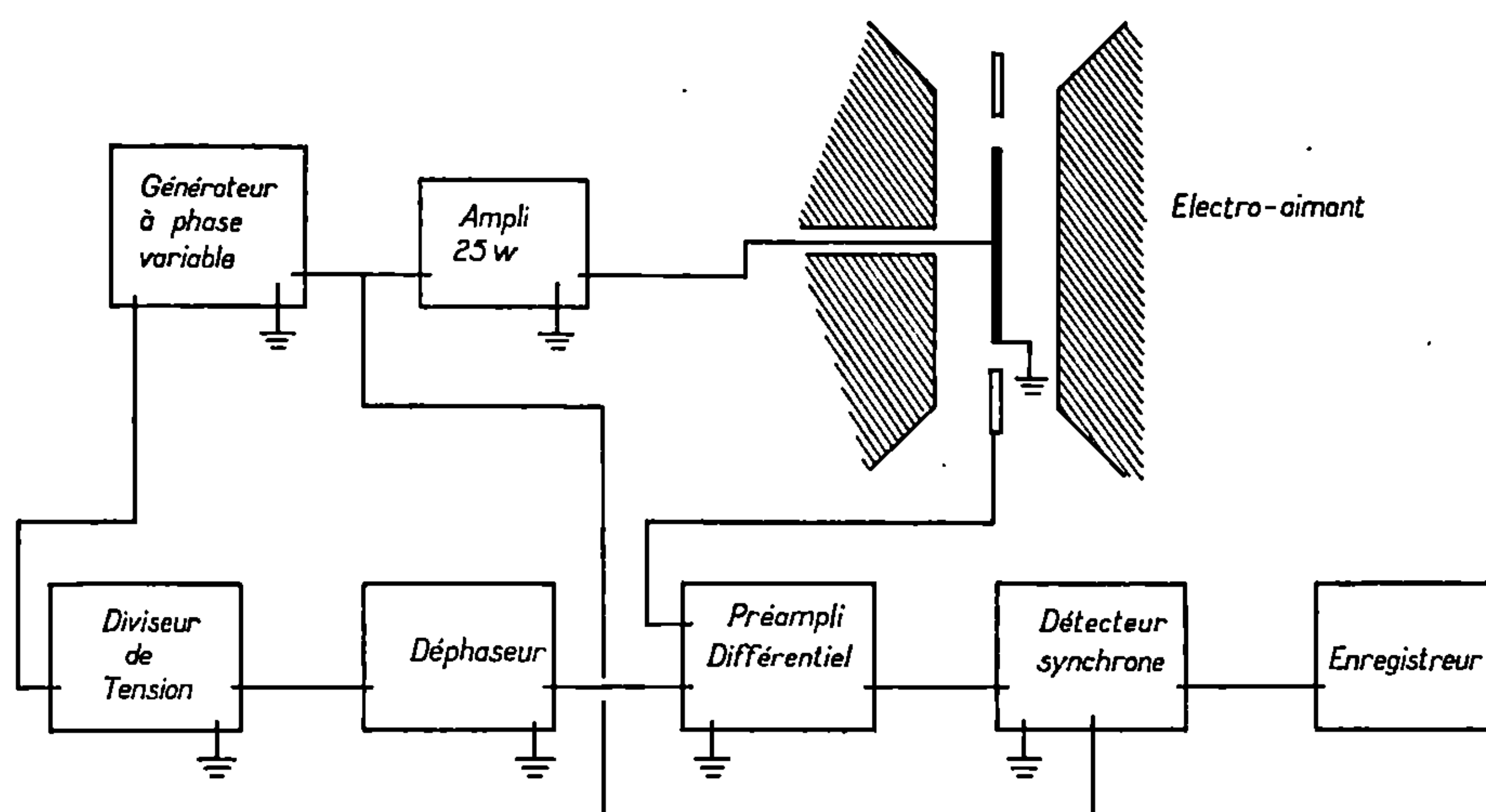


Schéma d'ensemble du montage.

et $N = 3\,000$ Hz, pour un gel conducteur de $K_4Fe(CN)_6$. L'inversion de B ne donne pas une inversion de phase de 180° mais simplement une variation d'amplitude de 0,1 μV. En utilisant pour l'interprétation des résultats un type de raisonnement valable pour les conducteurs électroniques solides tout en se basant sur une structure quasi cristalline des gels, nous trouverons pour la mobilité de Hall : $\mu_H = 4.10^{-6}$ m²/V. s.

4. Conclusion. — Théoriquement si on applique aux gels électrolytiques le calcul valable pour les semi-conducteurs et les métaux dans le cas où il existe plusieurs types de porteurs de charge de mobilités différentes, nous trouvons

$$\mu_H = \frac{\sum n_i z_i e \mu_i^2}{\sum n_i z_i e \mu_i}.$$

Pour le ferrocyanure, nous sommes en présence de deux porteurs de charges : les ions positifs K^+ de mobilité $\mu_{K^+} \sim 7.10^{-8}$ m²/V. s et les ions négatifs $[Fe(CN)_6]^{4-}$ de mobilité

$$\mu [(Fe(CN)_6]^{4-} = 37.10^{-8} \, m^2/V.s$$

si la condition de neutralité électrique est imposée :

$$\mu_H = 30.10^{-8}\ \text{m}^2/\text{V. s.}$$

Un facteur 10 intervient entre les valeurs mesurées et calculées. Un facteur plus élevé a déjà été mentionné par plusieurs auteurs [(4), (5)]. Une tentative d'explication fera l'objet d'un prochain article.

Tout au long de ces mesures nous nous sommes efforcé d'obtenir :

— une densité de courant uniforme;

— une induction magnétique transversale uniforme;

— une absence totale de bulles d'air à l'intérieur de l'échantillon.

Les densités de courant ainsi que l'induction magnétique importante demandées pour produire une tension galvanomagnétique mesurable entraînent l'apparition d'une force transversale sur l'échantillon de gel électrolytique. En effet, dans un fluide conducteur homogène traversé par un courant électrique uniforme et une induction magnétique uniforme perpendiculaire au courant s'exerce sur chaque élément de volume ΔV une force électromagnétique

$$\Delta\vec{F} = \mu_0(\vec{j} \wedge \vec{H})\Delta V \qquad (\perp \text{ à } \vec{j} \text{ et } \vec{H}).$$

Pour que le fluide reste en équilibre dans ces conditions, il est évident que cette force doit être neutralisée par une force égale et opposée due à un gradient de pression prenant naissance dans le fluide environnant.

Si la densité de courant et le champ magnétique ne sont pas parfaitement uniformes, le gradient de pression sera incapable de contrebalancer la force électromagnétique en chaque point et des courants circulaires prennent naissance à l'intérieur du film de gel.

Si on utilise un courant alternatif au lieu d'un courant continu, le coefficient de circulation est réduit considérablement, de même si l'on utilise des films de gel très fins. Nous nous sommes limité à un courant alternatif de fréquence 3 000 Hz. C'est une fréquence suffisante pour éliminer, d'une part, les effets aux électrodes et, d'autre part, pas trop élevée pour faire intervenir les effets de peau.

Les expériences faites en courant alternatif ont donc l'avantage d'abaisser le taux de circulation et les sources d'erreurs classiques dues aux effets thermoélectriques et thermomagnétiques.

Il existe d'autres sources d'erreur, la plus importante est la tension induite dans les boucles formées par les fils conducteurs du montage. La f. é. m. galvanomagnétique peut être distinguée en inversant le champ puisqu'elle serait linéaire avec B (6). Il n'est pas suffisant de mesurer le changement d'amplitude en inversant le champ puisque les f. é. m. parasites peuvent ne pas avoir la même phase que la f. é. m. mesurée. L'utilisation

d'un détecteur sensible en phase permet justement d'évaluer la composante du signal qui est en phase avec le courant dans la cellule.

L'interprétation des résultats obtenus avec d'autres gels électrolytiques fera l'objet d'une prochaine publication.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) E. J. PICARD, *Thèse*, Paris, 1965.
(2) B. R. RUSSEL et C. WHALIG, *Rev. Sci. Inst.*, 21, 1950, p. 1028-1029.
(3) O. M. CORBINO, *Nuovo Com.*, 6, n° 2, 1911, p. 39.
(4) D. LAFORGUE KANTZER, *Electrochim. Acta*, 10, 1965, p. 585.
(5) P. MERGAULT et J. PAGES-NELSON, *Comptes rendus*, 259, 1964, p. 4656.
(6) N. CUSACK et KENDALL, *Phil. Mag.*, Grande-Bretagne, 8, 1963, p. 85-157.

(*Laboratoire de Physique des Fluides*,
1, *avenue Le Gorgeu*,
29 N-*Brest*, *Finistère*.)

ÉLECTROCHIMIE. — *Oxydation électrochimique de l'éthylène en solution aqueuse à des électrodes d'or.* Note (*) de MM. **Claude Cwiklinski** et **Jacques Perichon**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude de l'électro-oxydation de l'éthylène en solution aqueuse à des électrodes d'or montre que le processus, régi par l'adsorption, se fait en deux étapes lentes, apparemment indépendantes du pH, la première nécessitant une énergie d'activation élevée, la seconde étant inhibée par la formation d'oxyde d'or.

L'électro-oxydation de l'éthylène en solution aqueuse à des électrodes d'or, jusqu'alors étudiée surtout à propos de recherches sur les piles à combustibles, n'est pas totale. Elle peut conduire à des produits tels que l'acétaldéhyde, le propanal, l'acétone [(1), (2)]. Il semble donc intéressant

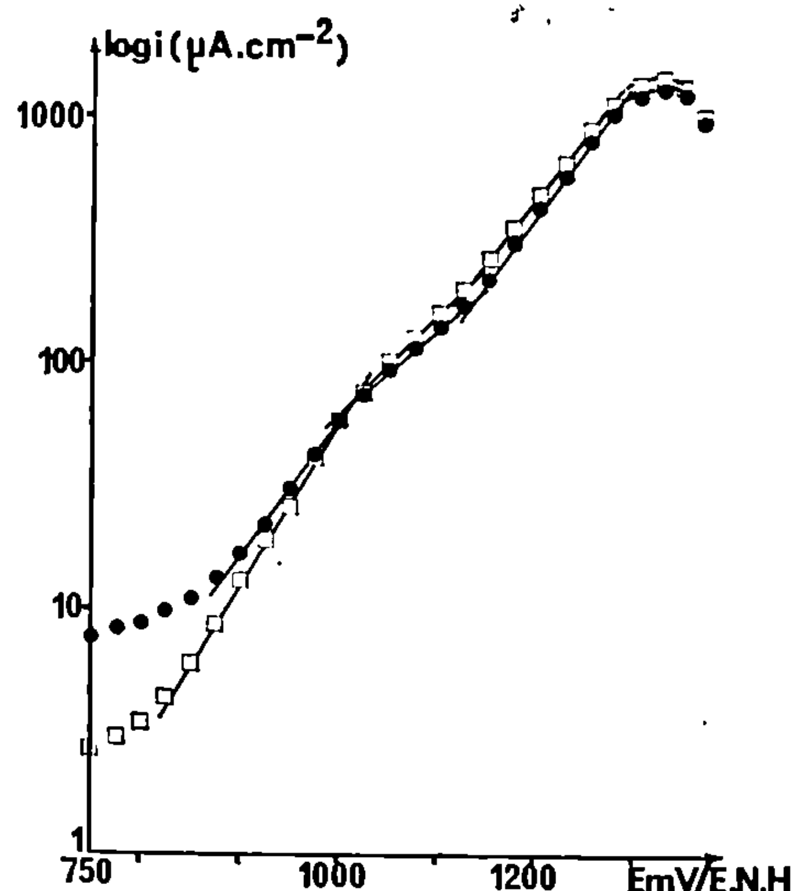


Fig. 1. — Courbes potentiel-logarithme de la densité de courant pour l'électro-oxydation de solutions aqueuses, tamponnées par H_2SO_4 N, saturées d'éthylène, à des électrodes d'or.

□ microélectrode d'or à section de fil tournant;
● électrode d'or à disque tournant.

d'envisager d'exploiter ces possibilités dans le but d'aboutir à des réactions d'électrosynthèse organique.

A cette fin, nous présenterons ici quelques résultats expérimentaux concernant les principales caractéristiques des courbes intensité-potentiel, en régime pratiquement stationnaire, de solutions aqueuses d'éthylène.

Les courbes intensité-potentiel ont été tracées en régime stationnaire à des électrodes d'or à disque tournant de diamètre 1 ou 5 mm dans des

solutions aqueuses d'éthylène, tamponnées en pH, surmontées d'une pression d'éthylène constante. Cette pression partielle d'éthylène a été prise égale à 1 atm, excepté lors de l'étude de l'influence de ce paramètre. La concentration de l'éthylène en solution à saturation sous 1 atm est de l'ordre de 5.10^{-3} $M.l^{-1}$ à 20°C. La vitesse de balayage des potentiels a été prise égale à 67 mV/mn; la vitesse de rotation des électrodes a toujours été prise égale à 600 tr/mn.

Étude en fonction du pH, a température et concentration constantes. — Les courbes intensité-potentiel d'électro-oxydation de l'éthylène en solution aqueuse à des électrodes d'or, dans des milieux de pH inférieurs à 7, sont caractérisées par une montée en courant relative-

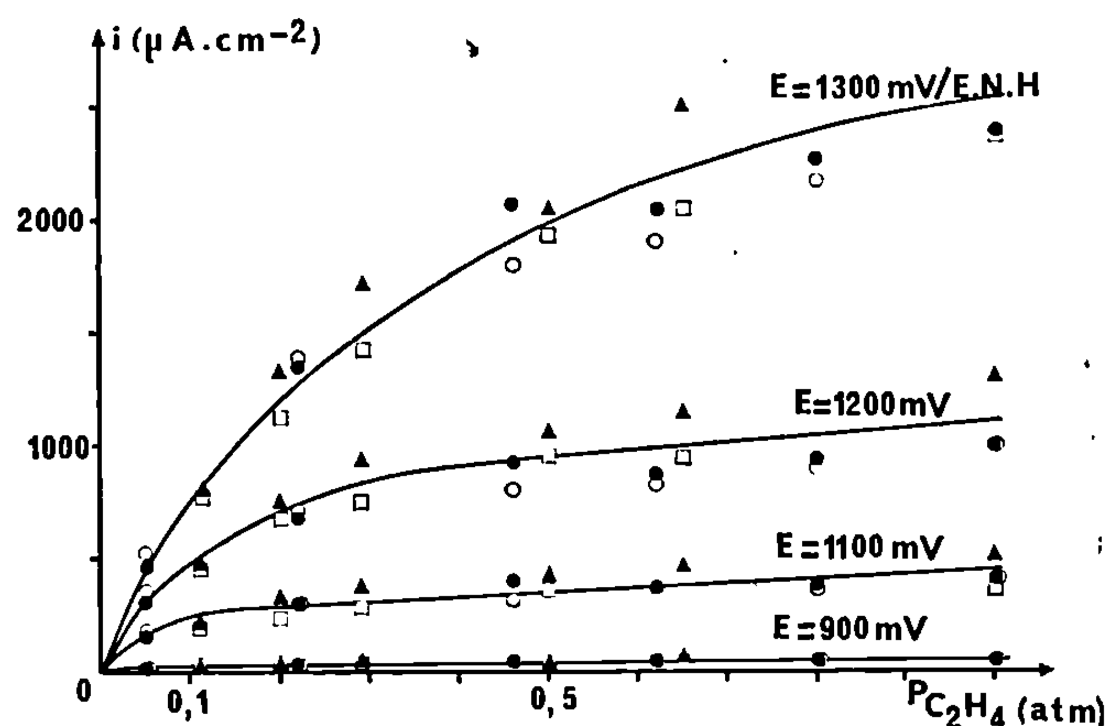


Fig. 2. — Densité de courant en fonction de la pression partielle d'éthylène à différents potentiels pour l'électro-oxydation de l'éthylène en solution aqueuse tamponnée par H_2SO_4 N à des électrodes d'or.

ment peu rapide et par un maximum de courant. Une représentation semi-logarithmique de ces courbes, comme le montre la figure 1 en milieu H_2SO_4 N, conduit à délimiter trois zones de potentiel où la variation du logarithme de l'intensité avec le potentiel peut être confondue avec une tangente d'inflexion de la courbe et devient alors sensiblement linéaire. La position en potentiel des points séparant ces domaines est indépendante du pH alors que le potentiel correspondant au maximum d'intensité se déplace d'environ 60 mV par unité de pH. Ce dernier potentiel est, à tout pH, voisin de celui correspondant à la réaction $Au - 3e \rightleftharpoons Au^{III}$ [3]. Ceci amène à penser que ce maximum est dû à la formation d'oxyde d'or.

Deux types d'expériences permettent de confirmer cette hypothèse :

a. des courbes intensité-potentiel d'oxydation de solutions H_2SO_4N saturées en éthylène à des électrodes d'or ont été tracées à des vitesses de balayage de potentiel comprises entre 1 et 1 000 mV/mn. On note une augmentation importante du courant maximal avec la vitesse de balayage, ce qui est compatible avec le fait que l'épaisseur de la couche d'oxyde

inhibitrice, lorsqu'un potentiel donné est atteint, diminue avec la quantité d'électricité mise en œuvre;

b. la courbe intensité-potentiel, tracée avec balayage à potentiel décroissant à une électrode d'or, en milieu H_2SO_4 N seul, prépolarisée à un potentiel

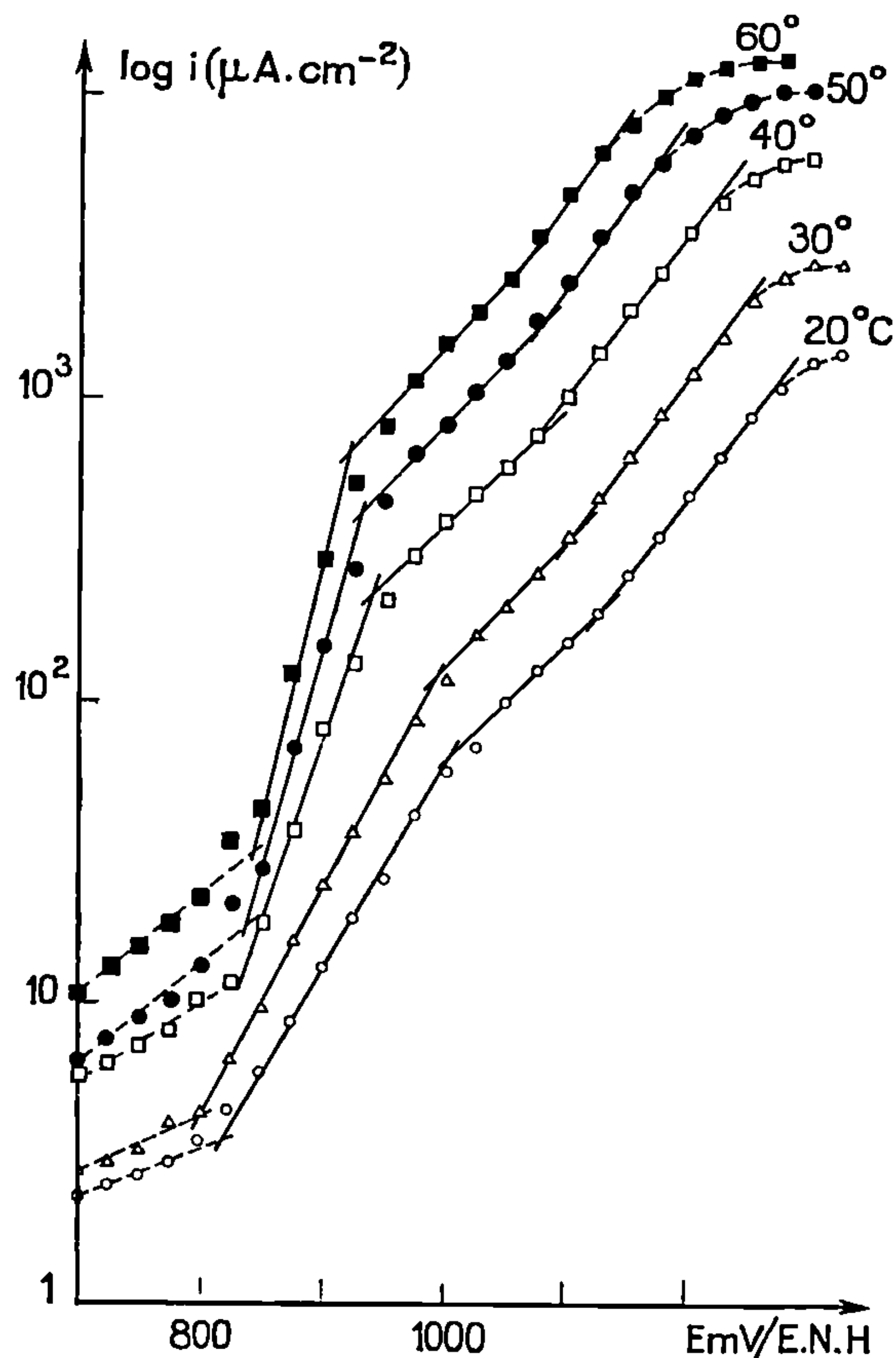


Fig. 3. — Courbes potentiel-logarithme de la densité de courant pour l'électro-oxydation de solutions aqueuses, tamponnées par H_2SO_4 N, saturées d'éthylène à des électrodes d'or à diverses températures.

correspondant à celui du maximum d'intensité, est caractérisée par un pic cathodique que l'on peut attribuer à la redissolution d'un oxyde d'or formé lors de la polarisation de l'électrode.

En conclusion, ces résultats montrent que l'électro-oxydation de l'éthylène en solution aqueuse à des électrodes d'or est favorisée en milieu acide. Cette oxydation est indépendante du pH et semble s'effectuer en deux étapes en ce qui concerne tout au moins les milieux de pH inférieurs à 2. A tout pH, l'oxydation de l'éthylène est inhibée par la formation d'oxyde d'or sur l'électrode.

ÉTUDE, EN MILIEU ACIDE, DE L'INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA CONCENTRATION. — *Influence de la concentration en éthylène.* — L'influence de la concentration en éthylène sur les caractéristiques des

courbes intensité-potentiel d'oxydation de l'éthylène en milieu H_2SO_4 N à des électrodes d'or est représentée sur la figure 2. A aucun potentiel l'intensité n'est proportionnelle à la concentration d'éthylène en solution et elle tend vers une valeur limite d'autant plus rapidement que le potentiel est plus bas. Ceci prouve que l'électro-oxydation de l'éthylène en solution aqueuse à des électrodes d'or est principalement régie par un phénomène d'adsorption qui serait de plus dépendant du potentiel de l'électrode.

Influence de la température à concentration d'éthylène constante. — Entre 20 et 60°C, en milieu H_2SO_4 N, la forme générale des relations intensité-potentiel (*fig.* 3) est conservée. Cependant on constate une augmentation notable du courant d'oxydation dans les trois zones de potentiel et aussi une très forte activation du processus de la première étape d'oxydation.

Les résultats préliminaires d'électrolyses à potentiel contrôlé effectuées sur toile d'or, dans les domaines de potentiel précédemment décrits, font apparaître la formation de quantités notables d'acétaldéhyde, de traces d'acétone et de divers autres produits en cours d'identification.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) H. Dahms et J. O'M. Bockris, *J. Electrochem. Soc.*, 111, 1964, p. 728-736.

(2) A. T. Kuhn, H. Wroblowa et J. O'M. Bockris, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 1967, p. 1458-1467.

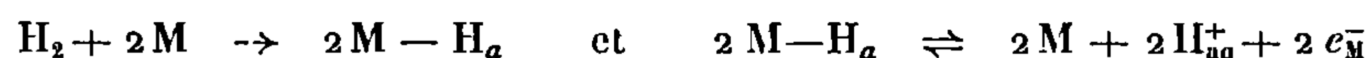
(3) M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C*, Gauthier-Villars et Cie, Paris, 1963.

(*Laboratoire d'Énergétique électrochimique de la Faculté des Sciences de Paris, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.*)

ÉLECTROCHIMIE. — *Contribution à l'étude de la cinétique d'oxydation électrochimique de l'hydrogène par résonance paramagnétique électronique.* Note (*) de MM. **Maurice Bonnemay** et **Claude Lamy**, présentée par M. Georges Champetier.

L'utilisation de la résonance électronique en électrochimie a permis de préciser le schéma réactionnel de l'oxydation de l'hydrogène par la recherche des intermédiaires paramagnétiques. De plus, l'étape limitative de la réaction, l'adsorption de l'hydrogène, a pu être déterminée par la mesure de la variation du paramagnétisme de l'électrode avec le temps d'adsorption.

L'oxydation de l'hydrogène dissous dans un milieu électrolytique aqueux a été principalement étudiée par les méthodes électrochimiques usuelles ([1]). Cependant, les résultats expérimentaux obtenus par ces mesures ne sont pas suffisants pour pouvoir assigner avec certitude un mécanisme de réaction à une électrode donnée. Parmi les différents mécanismes habituellement proposés pour la réaction globale en milieu acide, $H_2 = 2H^+_{aq} + 2e^-_M$, deux sont particulièrement en faveur ([2]). Ce sont le « mécanisme catalytique » :



$$H_2 + 2M \rightarrow 2M - H_a \quad \text{et} \quad 2M - H_a \rightleftharpoons 2M + 2H^+_{aq} + 2e^-_M$$

et le « mécanisme électrochimique » :



$$H_2 + M \rightarrow M - H_a + H^+_a + e^-_M \quad \text{et} \quad M - H^+_{2a} \rightleftharpoons M + 2H^+_{aq} + e^-_M,$$

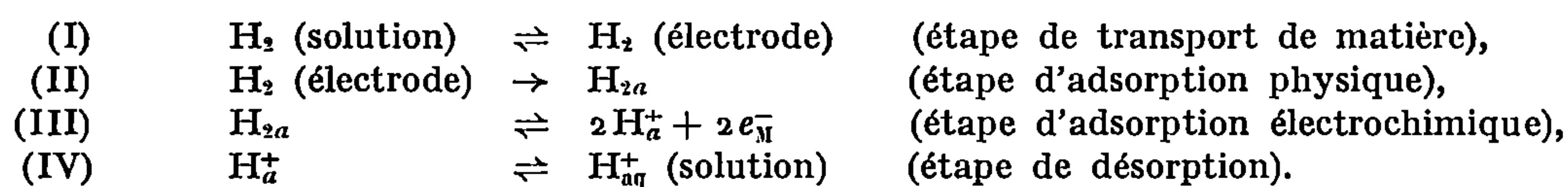
où M est un site réactionnel, H^+_{aq} un proton solvaté en solution, e^-_M un électron dans l'électrode, H_a, H^+_a, H^+_{2a} les espèces intermédiaires adsorbées.

L'objet de la présente Note est de préciser le mécanisme de la réaction anodique de l'hydrogène, d'une part en recherchant les intermédiaires H ou H^+_2, d'autre part en reliant la cinétique d'adsorption à la cinétique globale de la réaction. Cette double étude a pu être réalisée simultanément en utilisant la méthode de résonance paramagnétique électronique (R.P.E). En effet, la R. P. E. permet de détecter des intermédiaires paramagnétiques, tels que H_a et H^+_{2a}, présents dans la cavité résonnante même en faible quantité (sensibilité limite de $N_{min} \approx 10^{12}$ dans des conditions de référence du spectromètre R. P. E., ce qui correspond à un degré de recouvrement limite $N_{min}/n_M \approx 10^{-3}$ pour un nombre de sites réactionnels $n_M \approx 10^{15}\ cm^{-2}$). De plus, dans le cas où l'électrode d'étude possède un signal de résonance dont l'intensité est fonction du recouvrement ([3]), la R. P. E. permet de suivre le phénomène d'adsorption en fonction du temps et de mesurer les constantes cinétiques correspondantes.

La cellule électrochimique adaptée à la cavité résonnante et les détails expérimentaux ont été décrits dans une Note précédente ([3]). L'électrode d'étude (de dimensions $10 \times 5 \times 0{,}2$ mm) est constituée d'une grille de platine lisse (Pt) ou platiné (Pt/Pt), ou de charbon platiné (C/Pt) (à 2,5 5 ou 10 % de platine en poids) pressé sur une grille d'or.

La recherche des intermédiaires paramagnétiques H, H_2^+ au cours de l'adsorption et de l'oxydation de l'hydrogène a été négative pour toutes les électrodes utilisées (Pt, Pt/Pt, C/Pt). Les spectres R. P. E. de H et H_2^+ sont aisément reconnaissables par l'apparition de deux raies symétriques du point $g = 2$ et distantes d'au moins 250 Gs de ce point central. Toutefois, si la vitesse d'échange de l'électron entre H et H^+ est suffisamment rapide (constante de vitesse homogène de l'ordre de $10^8\ s^{-1}$, soit $1\ cm.s^{-1}$ pour la constante hétérogène), la raie sera élargie et ne pourra plus être détectée. L'impossibilité de détecter les intermédiaires H et H_2^+, même avec une électrode de platine platiné à surface développée, permet de conclure que, si ces espèces existent comme intermédiaires de réaction, leur concentration est inférieure à $10^{12}\ cm^{-2}$, si bien qu'elles n'interviennent pas comme espèces principales dans l'équilibre d'adsorption.

En outre, l'augmentation d'intensité du signal R. P. E. avec la quantité d'hydrogène adsorbé, observée précédemment ([3]), a montré que la chimisorption dissociative de l'hydrogène libère des électrons. Aussi, le schéma le plus général, rendant compte de l'adsorption et de l'oxydation de l'hydrogène en milieu acide, peut s'écrire :



(I)	H_2 (solution)	$\rightleftharpoons$	H_2 (électrode)	(étape de transport de matière),
(II)	H_2 (électrode)	$\rightarrow$	H_{2a}	(étape d'adsorption physique),
(III)	H_{2a}	$\rightleftharpoons$	$2H_a^+ + 2e_M^-$	(étape d'adsorption électrochimique),
(IV)	H_a^+	$\rightleftharpoons$	H_{aq}^+ (solution)	(étape de désorption).

En faisant l'hypothèse (justifiée théoriquement et expérimentalement) que l'étape électrochimique (III) est beaucoup plus rapide que les étapes (I) et (II), on peut calculer les caractéristiques courant-tension I(U) du système :

$$I = I_l \left[1 - \exp\left(- \frac{2F}{RT} (U - U_e) \right) \right], \tag{1}$$

où U_e est la tension à l'équilibre, I_l le courant limite résultant du couplage transport-adsorption physique; R, T, F, ont leur signification usuelle. De plus, en tenant compte de la proportionnalité entre la quantité de protons adsorbés et la variation de l'intensité du signal de résonance, on peut introduire une relation différentielle entre la capacité C de l'électrode et la variation de l'intensité h du signal R. P. E. avec la tension U [cf. *fig.* 3 de la référence ([3])], soit

$$C(U) = - e_0 k_0 \frac{dh(U)}{dU}, \tag{2}$$

avec e_0 la charge élémentaire et k_0 la constante d'étalonnage du spectromètre.

La vérification expérimentale de l'équation (2) a été effectuée en comparant les valeurs de la capacité mesurées directement, avec celles déduites des pentes des courbes $h(U)$. Le tableau I donne les valeurs obtenues

pour l'électrode C/Pt 10 % à différentes températures. La constante d'étalonnage $k_0 = 1,8.10^{14}$ a été déterminée par la mesure de l'intensité du signal R. P. E. d'un échantillon de référence ($MnSO_4$, 10^{-3}M) placé dans les mêmes conditions que l'électrode ([4]).

TABLEAU I.

T (°C)	30.	45.	60.	75.
$C_{mesurée}$ (μF)	62	65	71	74
$C_{calculée}$ (μF)	59	66	70	71

L'ensemble du système d'équations résultant des étapes (I), (II), (III) du mécanisme proposé, et l'équation (2) permettent alors de calculer la variation de l'intensité h du signal R. P. E. de l'électrode avec le temps t d'adsorption de l'hydrogène :

(3) $$h - h_e = -\frac{\overline{C}}{e_0 k_0}\frac{RT}{2F}\,\mathrm{Log}\left[1 + \exp\left(-\frac{2F}{RT}\frac{e_0}{\overline{C}}\,r_1(t - t_0)\right)\right],$$

où $\overline{C}$ est la capacité moyenne, r_1 la vitesse limite associée à I_1, h_e la valeur de h à l'équilibre et t_0 le temps initial d'adsorption.

La vérification expérimentale des équations (1) et (3) s'effectue facilement en coordonnée semi-logarithmique, ce qui permet de déterminer les valeurs de I_1 et r_1 pour les différentes électrodes (C/Pt) à différentes températures (30 à 75°C) ([4]). En exprimant la vitesse de réaction en fonction de la concentration d'hydrogène moléculaire en solution $(H_2)_e$ d'une part, et en fonction du nombre de charges ΔN échangées à l'interface d'autre part, on obtient une relation entre les vitesses d'adsorption r_1 et d'oxydation électrochimique I_1 :

(4) $$I_1 = 2\,AF\,(H_2)_e\frac{r_1}{\Delta N},$$

où A est la surface réactionnelle. Cette relation est également bien vérifiée expérimentalement, comme le montre le tableau II pour l'électrode C/Pt 10 % à différentes températures.

TABLEAU II.

T (°C).	ΔN (10^{14} cm^{-2}).	r_1 (10^{11} s^{-1}.cm^{-2}).	I_1 (mA).	$(H_2)_e$ (10^{-7} moles/cm^3).	$\frac{I_1\,\Delta N}{r_1\,F\,(H_2)_e}$ (cm^{-2}).
30	1,1	1,3	0,63	7,60	7,9
45	0,92	1,8	1,06	7,32	7,7
60	0,85	2,2	1,57	7,25	8,7
75	0,76	2,7	2,00	7,35	7,9

L'équation (4) prouve alors que la vitesse d'oxydation électrochimique I_1 de l'hydrogène est proportionnelle à la vitesse d'adsorption r_1 mesurée directement par la variation d'une grandeur physique, le paramagnétisme de l'électrode, avec la quantité d'hydrogène adsorbé. La cinétique de l'oxydation anodique de l'hydrogène est donc gouvernée par les réac-

tions (I) et (II), l'étape d'adsorption (II) étant prédominante dans les conditions d'étude utilisées, car la circulation de l'électrolyte dans la cellule permet de s'affranchir des effets du transport de matière ([4]).

En conclusion, l'utilisation d'une méthode physique, la résonance électronique, particulièrement bien adaptée aux problèmes électrochimiques (par son principe et par sa sensibilité) a un double intérêt. Tout d'abord, la R. P. E. a permis de préciser le schéma réactionnel de l'oxydation de l'hydrogène, par la recherche des intermédiaires paramagnétiques H et H_2^+. Elle a également permis de mesurer des vitesses de réactions électrochimiques à partir d'une autre grandeur physique que le courant, le paramagnétisme de l'électrode, ce qui a montré que la cinétique d'oxydation de l'hydrogène est gouvernée par l'adsorption.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) K. J. Vetter, *Electrochemical kinetics*, Academic Press, New York, 1967, p. 516.
(2) J. Horiuti, *Trans. Symp. Electrode Processes*, Philadelphie, 1959, John Wiley and Sons Inc., New York, 1961, p. 17.
(3) M. Bonnemay et C. Lamy, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 695.
(4) C. Lamy, *Thèse*, Paris, 1969.

(*Laboratoire d'Électrolyse du C. N. R. S.*,
1, *place Aristide-Briand*,
92-*Bellevue*,
Hauts - de - Seine.)

MAGNÉTO-OPTIQUE. — *Pouvoir rotatoire magnétique du chlorure manganeux.* Note (*) de MM. **Henri Bizette**, **Jean Picard** et **Claude Terrier**, transmise par M. Louis Néel.

Le chlorure manganeux ($MnCl_2$) rhomboédrique donne dans la direction de l'axe optique une rotation paramagnétique de sens négatif dont la valeur absolue croît lorsque la température s'abaisse.

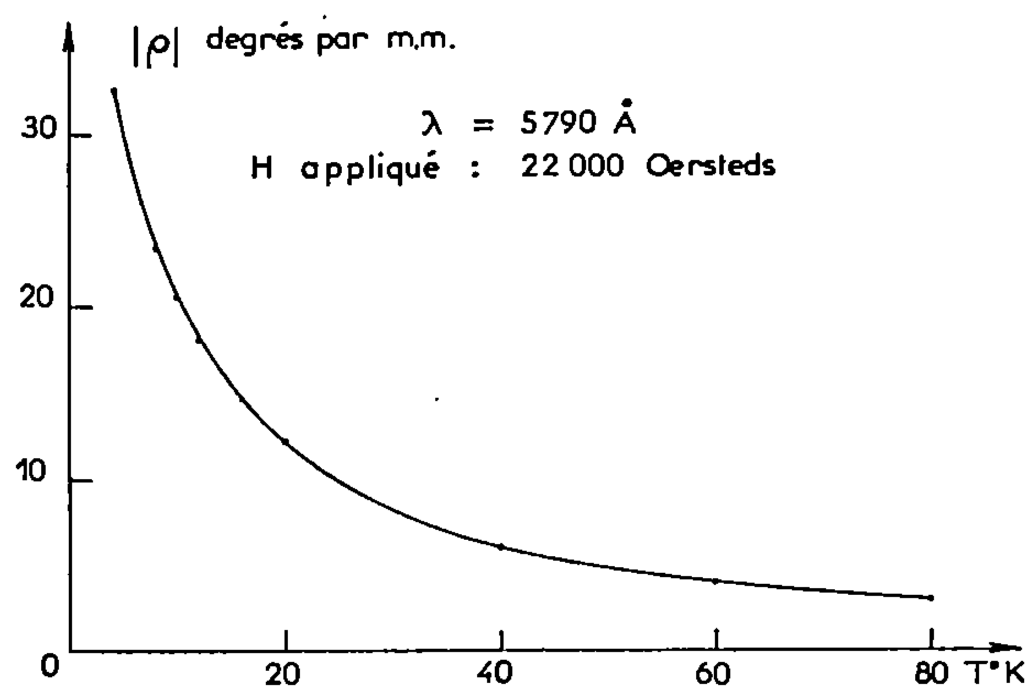


Fig. 1.

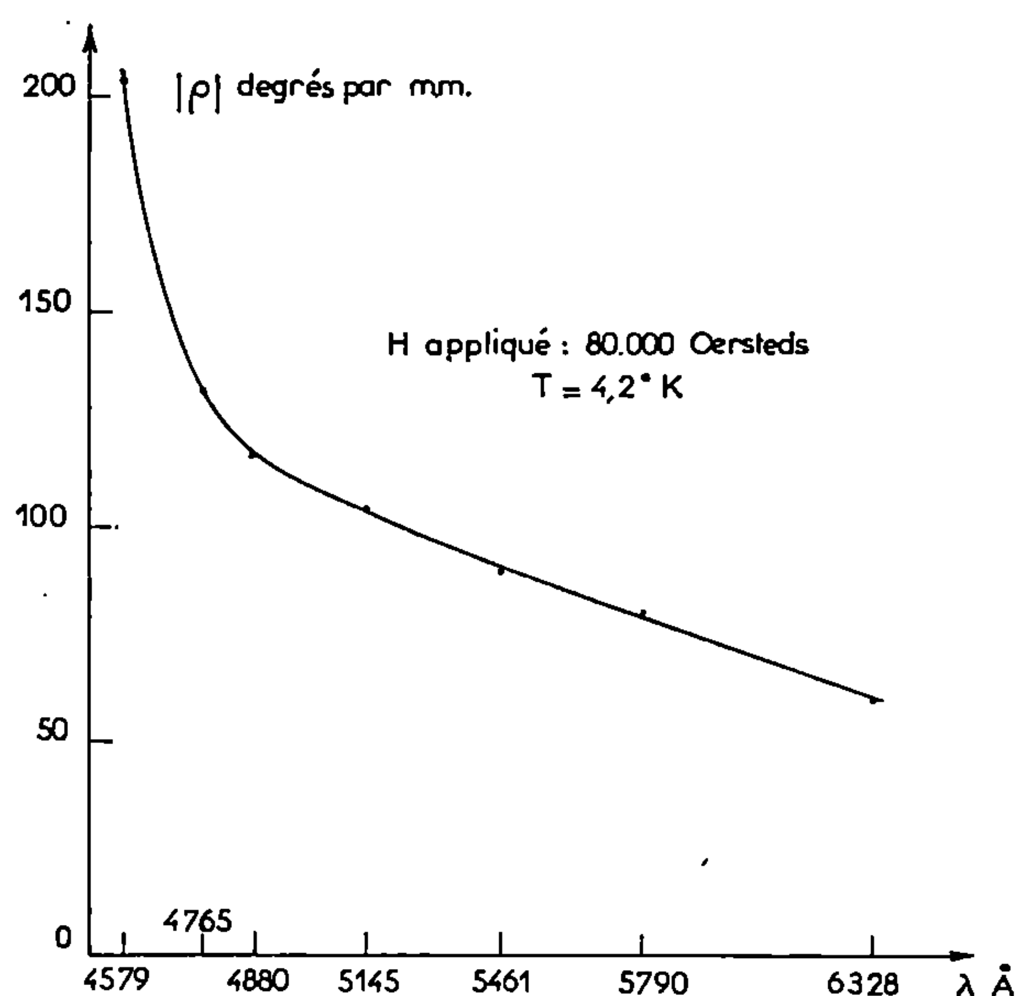


Fig. 2.

La figure 1 représente cette variation pour la longueur d'onde $\lambda = 5\,790$ Å et un champ appliqué de 22 000 Oe.

Sur la figure 2 se trouve tracée la courbe de dispersion à la température de 4,2°K pour un champ appliqué de 80 000 Oe.

La figure 3 donne la variation du pouvoir rotatoire magnétique en fonction du champ (entre o et 80 000 Oe) pour différentes radiations à la température de 4,2°K.

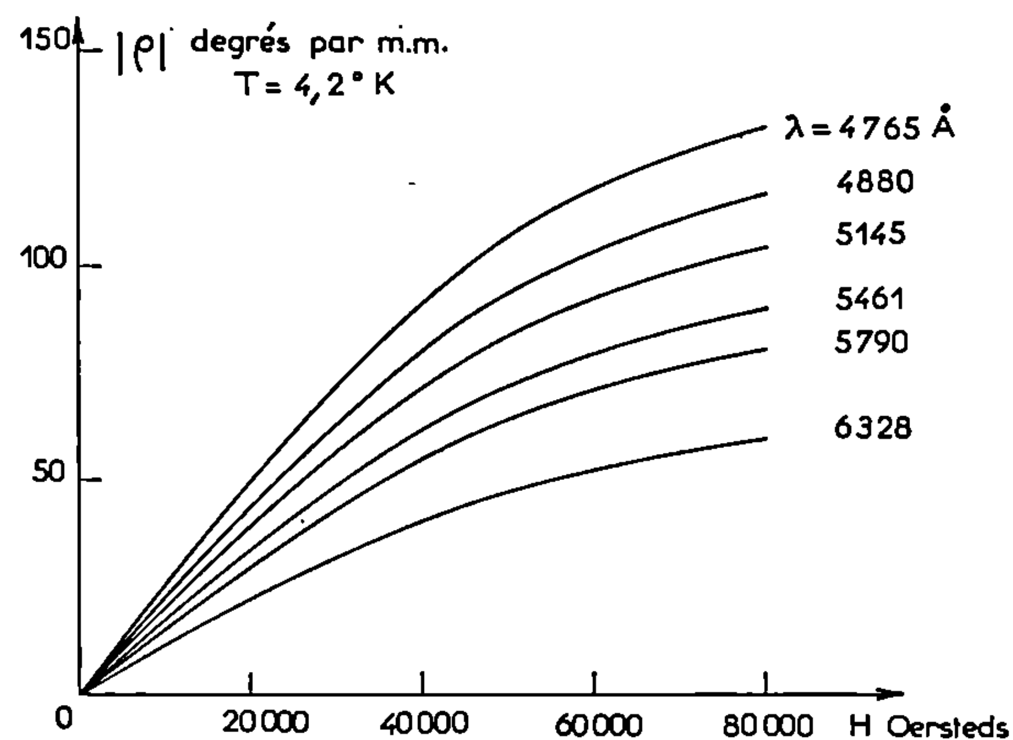


Fig. 3.

On ne peut affirmer que le pouvoir rotatoire varie rigoureusement proportionnellement à l'aimantation, celle-ci n'ayant pas encore été déterminée suivant l'axe du cristal.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(*Institut de Physique,*
2, rue de la Craffe,
54-Nancy,
Meurthe-et-Moselle.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Glissement et fissuration intergranulaires γ dans les alliages* $UMo_{1,1}$ *et* $UMo_{1,1}Al_{0,05}Sn_{0,05}$. Note (*) de MM. **Tasadduq Khan**, **Gilbert Brun** et **Jacques Decours**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude des propriétés en traction, entre 450 et 630°C des alliages $UMo_{1,1}$ et $UMo_{1,1}Al_{0,05}Sn_{0,05}$ à gros grains γ (1 000 à 1 500 μ) et refroidis depuis le domaine γ à des vitesses comprises entre 50 et 150°C.mn⁻¹ a permis de relier le minimum de ductilité de ces alliages à 590°C à une fissuration intergranulaire γ.

Les éprouvettes de traction prélevées dans des barreaux en alliages $UMo_{1,1}Al_{0,05}Sn_{0,05}$ ont subi des refroidissements contrôlés à des vitesses variant de 50 à 150°C.mn^{-1}. Rappelons que dans ces conditions, la transformation $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ se produit de façon telle que les grains α formés ne traversent jamais un ancien joint γ. L'ancien joint γ est constitué par un

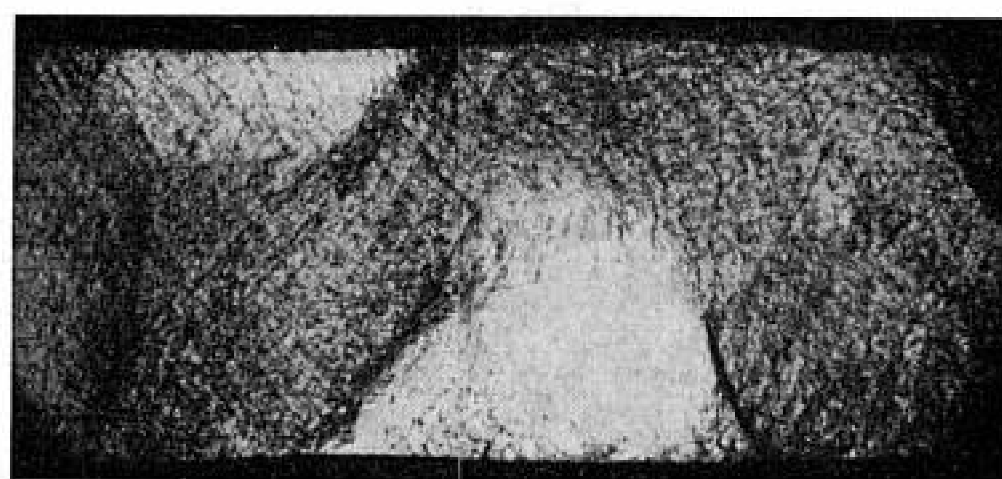


Fig. 1. — Déformation à l'échelle du grain γ.
Alliage $UMo_{1,1}Al_{0,05}Sn_{0,05}$.
$\theta = 590°C$; $\dot{\varepsilon} = 5,6\ h^{-1}$.
(G × 140.)

liséré de phase α et le joint α essentiellement par une lamelle de phase γ. Dans le domaine de températures 450-630°C, ces éprouvettes ont été soumises à des essais de traction sous vide secondaire à des vitesses de $5,6.10^{-3}$, $5,6.10^{-2}$, $5,6.10^{-1}$, $5,6\ h^{-1}$.

Les examens micrographiques ont montré que les éprouvettes se déforment comme si leur taille de grains était celle des grains de la phase mère (*fig.* 1). Dans un ancien grain γ, les lignes de glissement visibles dans certains grains α seulement, sont parallèles aux lamelles alternées de phase α et γ, et viennent buter sur l'ancien joint γ sans jamais le traverser. Les anciens joints de grains γ sensiblement inclinés à 45° de l'axe de traction subissent un glissement (*fig.* 2), puis une fissuration (*fig.* 3) conduisant à une rupture intergranulaire (*fig.* 4). La contribution du glissement intergranulaire γ demeure faible mais elle est d'autant plus importante que la vitesse de déformation est plus faible et est maximale à 590°C (*fig.* 5).

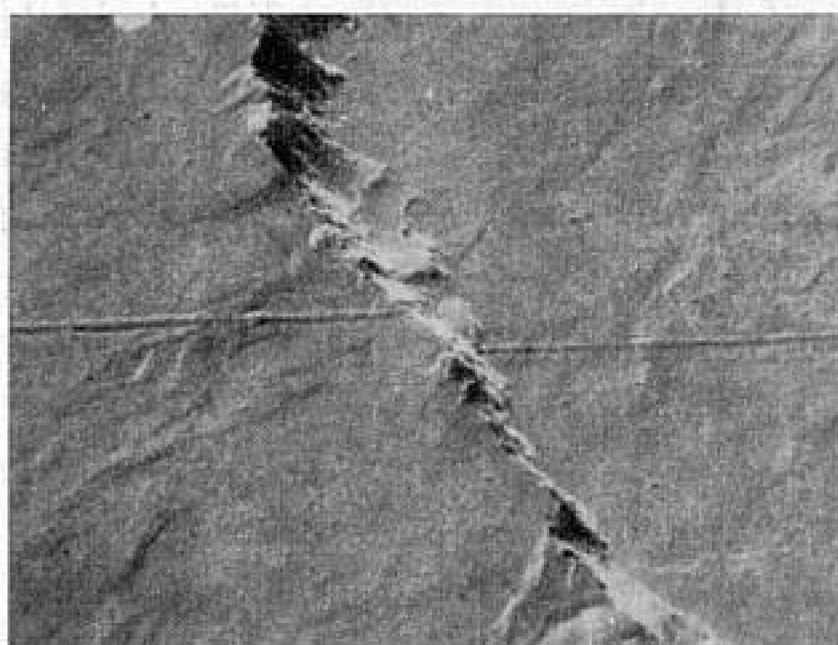


Fig. 2.

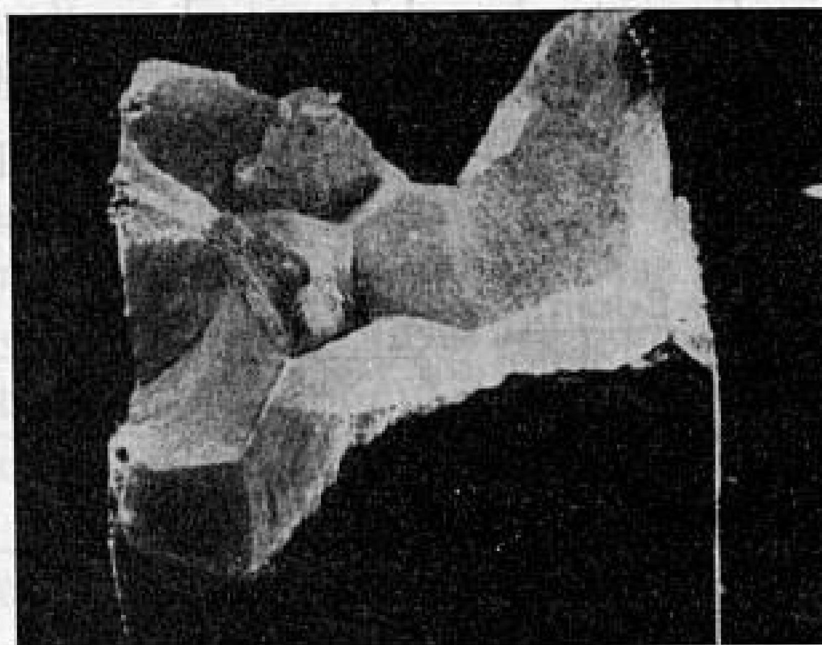


Fig. 4.

Fig. 2. — Glissement et cavitation intergranulaire γ.
Alliage $UMo_{1,1}Al_{0,05}Sn_{0,05}$.
$\theta = 590°C$; $\dot{\varepsilon} = 5,6.10^{-3}\ h^{-1}$.
(G × 150.)

Fig. 4. — Rupture intergranulaire γ.
Alliage $UMo_{1,1}Al_{0,05}Sn_{0,05}$.
$\theta = 590°C$; $\dot{\varepsilon} = 5,6.10^{-3}\ h^{-1}$.

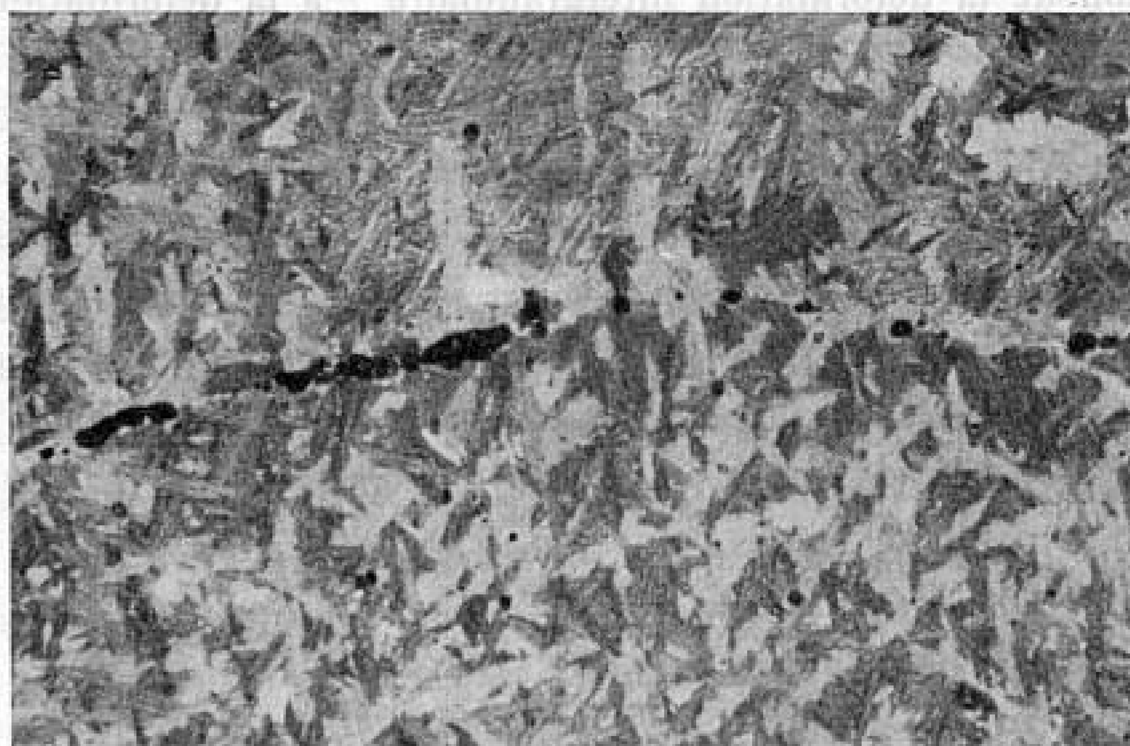


Fig. 3. — Cavitation intergranulaire γ.
Alliage UMo 1,1 %.
$\theta = 550°C$; $\dot{\varepsilon} = 5,6.10^{-3}\ h^{-1}$.
(G × 150.)

A cette température, l'alliage présente un minimum de ductilité d'autant plus prononcé que la vitesse de déformation est plus faible (*fig.* 6). Dans ce domaine de températures, les alliages refroidis à des vitesses de l'ordre de 2 à 5°C.mn^{-1} ne présentent pas de phénomène de fissuration intergranulaire γ et possèdent une ductilité supérieure.

Discussion. — 1. *Glissement dans des familles privilégiées de grains* α. — Nous avons montré que la transformation $\gamma \rightarrow \alpha + \gamma$ des alliages étudiés se fait avec une relation d'orientation à douze variantes entre les phases α

et γ, la perte de cohérence observée étant due aux processus diffusionnels qui prennent place lors de la croissance de la phase α. Les accolements mis en évidence sont à quelques degrés près $\{110\}_{\gamma}//(001)_{\alpha}$ ou $\{021\}_{\alpha}$ ou plus rarement $\{112\}_{\gamma}//\{023\}_{\alpha}$ avec dans les trois cas $\langle 111\rangle_{\gamma}//[100]_{\alpha}$ (1).

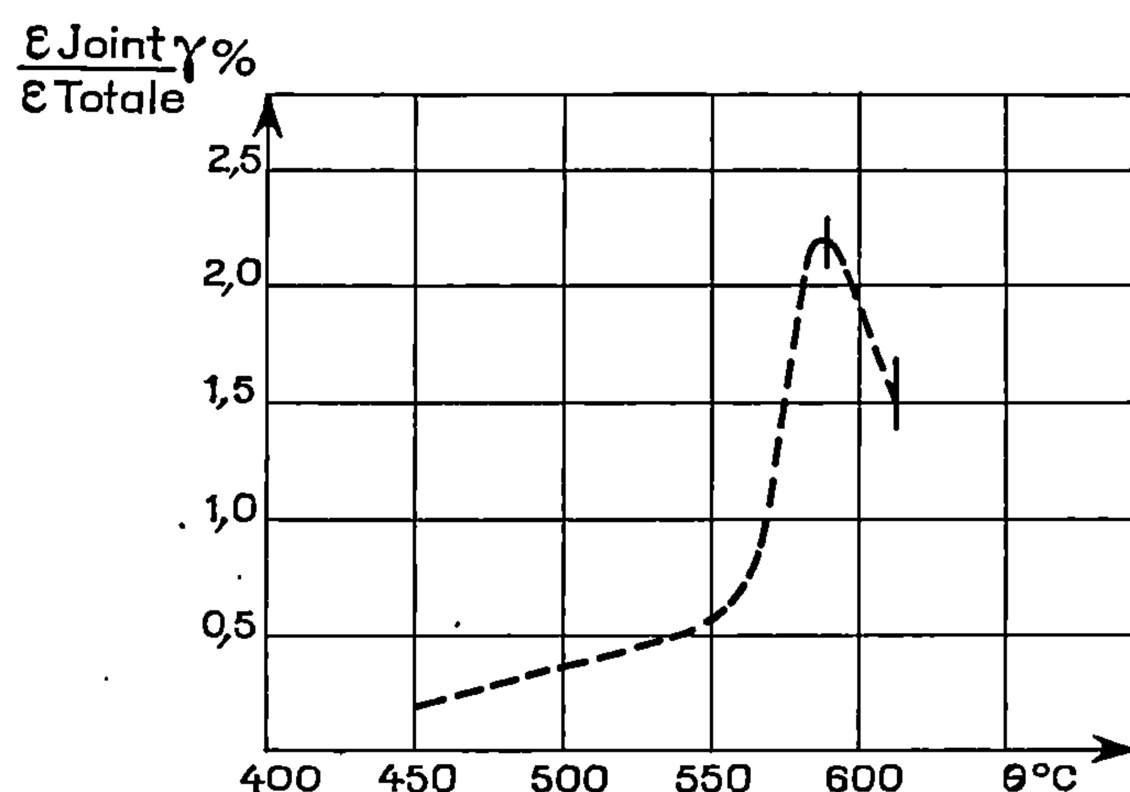


Fig. 5. — $UMo_{1,1}AlSn$:
Contribution de la déformation intergranulaire γ à la déformation totale.
$\dot{\varepsilon} = 5,6.10^{-3}\ h^{-1}$.

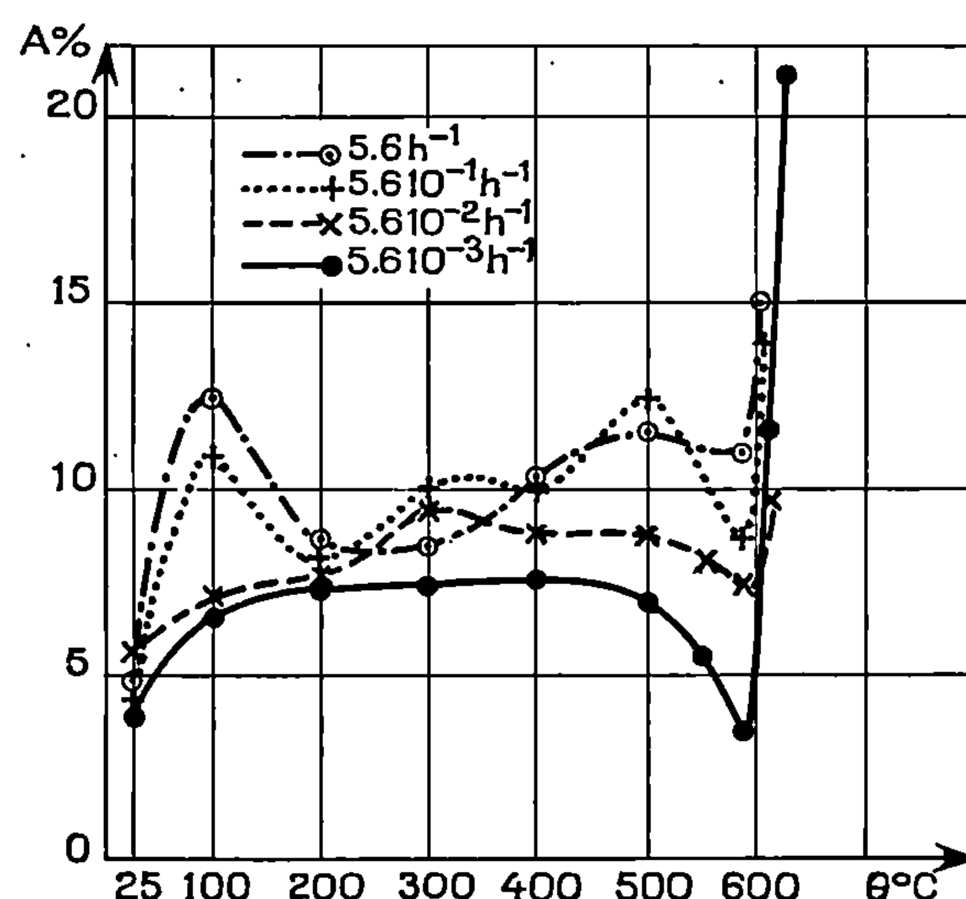


Fig. 6. — $UMo_{1,1}Al_{0,05}Sn_{0,05}$: Évolution de la ductilité en fonction de la température et de la vitesse de déformation.

Par ailleurs, au voisinage de 600°C quatre systèmes de glissement ont été identifiés dans la phase α (2).

	$(001)_{\alpha}$ $[100]_{\alpha}$.	$(010)_{\alpha}$ $[100]_{\alpha}$.	$\{110\}_{\alpha}$ $\langle 1\bar{1}0\rangle_{\alpha}$.	$\{021\}_{\alpha}$ $\langle 1\bar{1}2\rangle_{\alpha}$.
τ (g.mm^{-2})........	24	290	390	1750

D'une part, la comparaison des scissions critiques montre que le glissement $(001)_\alpha[100]_\alpha$ qui se fait parallèlement aux lamelles, est le plus facile. D'autre part, la loi de Schmidt et Boas appliquée aux douze grains α supposés être en relation d'orientation théorique avec la phase mère montre que, quelle que soit la direction de traction repérée dans une base associée à l'ancien grain γ, trois grains sur douze sont bien orientés pour ce glissement. Cette analyse simplifiée peut suffire à expliquer les observations sur le mode de déformation dans l'ancien grain γ décrites plus haut.

2. *Fissuration intergranulaire* γ. — Parmi les modèles théoriques proposés pour rendre compte de la naissance des fissures intergranulaires, le modèle de germination par deux empilements de dislocations dans deux grains α adjacents à l'ancien joint de grain γ correspond le mieux à nos observations expérimentales [(3) à (5)]. Entre 500 et 590°C, les contraintes dues au cisaillement de l'ancien joint de grain γ ne sont pas relaxées avant que le bilan énergétique soit favorable à l'ouverture de la fissure, alors qu'au-delà de 600°C la relaxation des contraintes en tête de la microfissure empêche une croissance rapide de celle-ci.

CONCLUSION. — Cette étude a permis de relier la perte progressive de ductilité entre 500 et 590°C des alliages $UMo_{1,1}$ et $UMo_{1,1}Al_{0,05}Sn_{0,05}$ à la fissuration intergranulaire γ et laisse présumer que le phénomène de fissuration au niveau de l'ancien joint de la phase mère doit se produire dans les métaux et alliages ayant subi un processus de transformation de phases à « germination coopérative ». Dans la technologie nucléaire, ces observations devraient contribuer à expliquer le comportement sous irradiation des différents états structuraux des alliages $UMo_{1,1}$ ou de certains éléments de structure en alliages de zirconium. Une étude ultérieure précisera le rôle de la taille du grain de cristallisation primaire sur ce phénomène.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

(1) G. BRUN, J. DECOURS et T. KHAN, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1370.
(2) L. T. LLOYD et H. H. CHISWICK, *Trans. A. I. M. E.*, 203, 1955, p. 1206.
(3) P. W. DAVIES, K. R. WILLIAMS et B. WILSHIRE, *Phil. Mag.*, 18, 1968, p. 197.
(4) R. T. RATCLIFFE et G. W. GREENWOOD, *Phil. Mag.*, 12, 1965, p. 59.
(5) E. SMITH et J. T. BARNBY, *Metal Science*, 1, 1967, p. 56.

(*Centres d'Études Nucléaires de Saclay, Département Études métallurgiques,*
B. P. n° 2, 91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la teneur en oxygène sur les propriétés mécaniques dans l'air et dans l'hydrogène de l'alliage* Nb-5Mo. Note (*) de MM. **Claude Vercaemer, Roland Geschier, Jean Guille** et **Auguste Clauss**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les auteurs étudient l'influence de la teneur en oxygène sur les caractéristiques mécaniques à température ambiante d'un alliage Nb-Mo. Ils mettent en évidence une grande fragilité lorsque les essais sont effectués dans une atmosphère d'hydrogène. La présence de vapeur d'eau dans l'hydrogène peut supprimer cette fragilité.

Le niobium contenant de l'oxygène ou de l'azote en insertion peut présenter une fragilité importante lorsqu'il est déformé en atmosphère d'hydrogène à température ambiante. L'apparition de cette fragilité a été reliée au durcissement provoqué par les interstitiels [1]. Les éléments substitutionnels durcissant également le niobium, il nous a paru intéressant d'étudier le comportement mécanique dans l'hydrogène d'une solution solide de substitution à base de niobium. Nous avons complété cette étude en envisageant le cas de la présence simultanée d'un élément en insertion et d'un élément en substitution.

L'étude a été effectuée sur un alliage Nb-Mo à 5,3 % at. Mo, très pur, élaboré au four à bombardement électronique. Les teneurs en impuretés sont les suivantes : Σ(impuretés métalliques) $< 200.10^{-6}$; H_2 : 2.10^{-6}; N_2 : 60.10^{-6}; O_2 : 120.10^{-6}; C : 15.10^{-6}. Après transformation à froid, il se présente sous forme de fils de 0,3 mm de diamètre écrouis à 99,95 %.

Les solutions solides Nb-Mo-O ont été préparées selon la séquence suivante : traitement de recristallisation de 15 mn à 1320°C sous un vide de 10^{-6} mm de mercure; recuit de contamination de durée variable à 975°C sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-4} mm de mercure; recuit d'homogénéisation de 15 mn à 1200°C sous un vide de 10^{-6} mm de mercure; trempe par rupture du courant de chauffage.

Les teneurs en oxygène des alliages sont indiquées dans le tableau. L'oxygène est dosé par gravimétrie et sa mise en solution solide est suivie par la dilatation de la maille, déterminée par les rayons X, et par la mesure de la hauteur du pic de Snoek [2].

Solution solide.	Teneur en oxygène		Paramètre de maille a (Å).	Solution solide.	Teneur en oxygène		Paramètre de maille a (Å).
	p. p. m.	% at.			p. p. m.	% at.	
1...	120	0,07	3,2908	5...	1870	1,08	3,2954
2...	670	0,39	3,2925	6...	2330	1,35	3,2962
3...	1060	0,61	3,2932	7...	2770	1,60	3,2980
4...	1420	0,82	3,2942	8...	3420	1,98	3,2993

Le paramètre de maille a de l'alliage croît linéairement en fonction de la teneur en oxygène (*fig.* 1) : les valeurs sont en accord avec celles

données par Taylor et Doyle (3). L'observation micrographique n'a pas permis de déceler de traces d'oxyde et montre que les recuits consécutifs au traitement de recristallisation ne modifient pas la dimension des grains dont le nombre est d'environ 1000 par millimètre carré.

Les échantillons ont été rompus par traction, à la température ambiante, dans l'air et dans l'hydrogène ($p = 1$ atm) à la vitesse réelle de $1,2.10^{-1}.s^{-1}$.

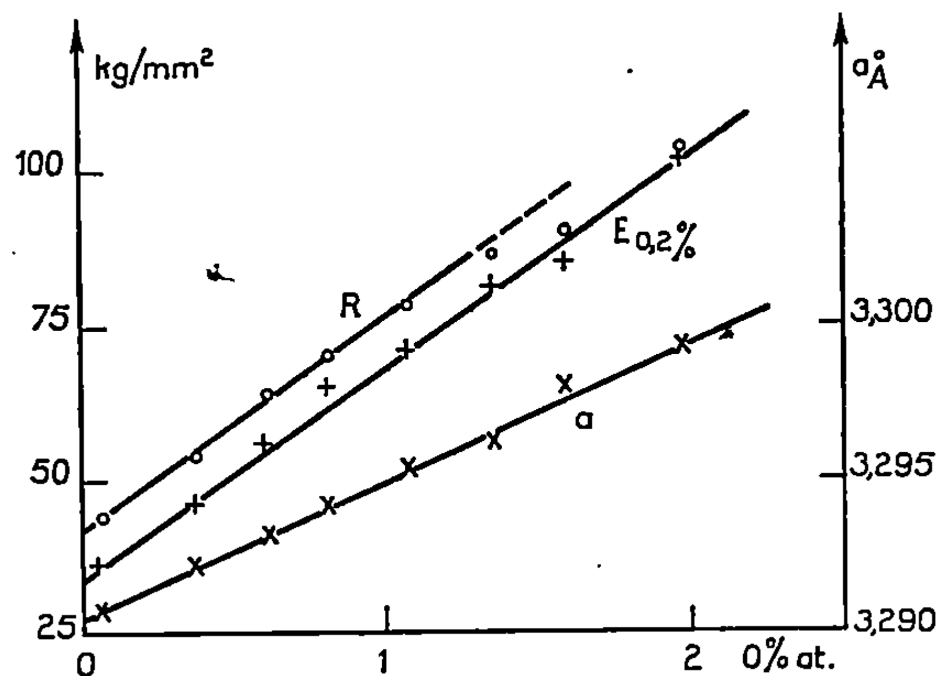


Fig. 1.

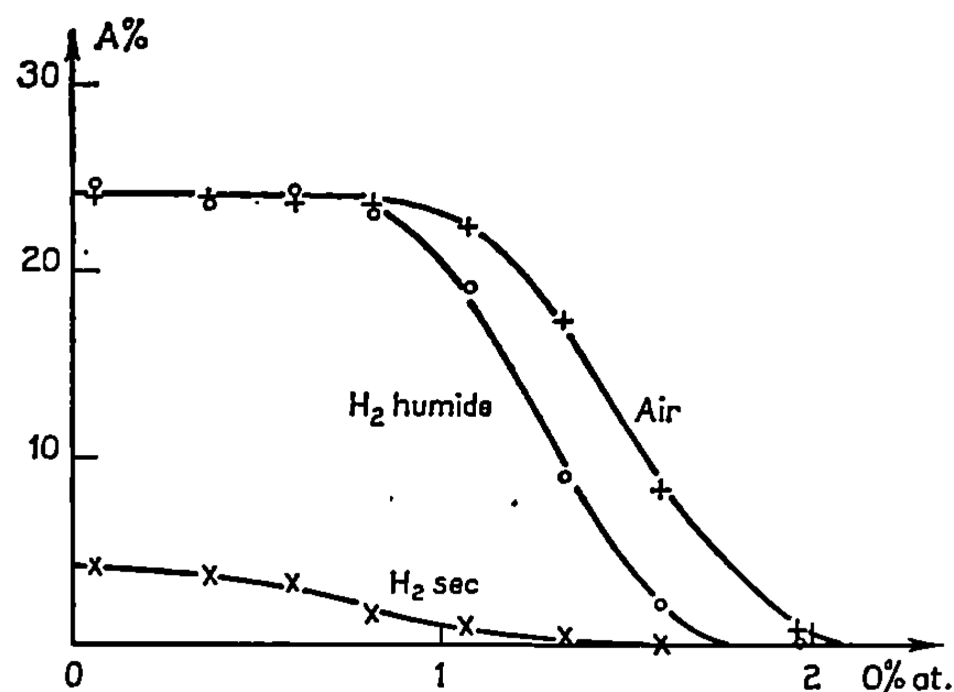


Fig. 2.

1. Caractéristiques mécaniques dans l'air. — Les valeurs de $E_{0,2\%}$ et de R sont reportées sur la figure 1; on constate que la limite élastique et la charge de rupture croissent régulièrement en fonction de la teneur en oxygène. La capacité de déformation de l'alliage reste sensiblement constante et importante jusqu'à des teneurs en oxygène voisines de 1 % at. et chute ensuite rapidement (*fig.* 2).

2. Caractéristiques mécaniques dans l'hydrogène. — A l'exception des échantillons 7 et 8, les plus chargés en oxygène, pour lesquels respectivement 10 et 50 % des ruptures dans l'hydrogène sec interviennent au cours de la montée élastique, aucune influence de l'hydrogène sur la

limite élastique n'a pu être décelée : les valeurs de $E_{0,2\%}$ sont identiques à celles déterminées dans l'air. Par contre, la capacité de déformation est très sensible à la nature de l'environnement.

a. Essais de traction effectués dans l'hydrogène sec. — Les essais sont effectués dans une atmosphère d'hydrogène U séché préalablement sur colonne de P_2O_5. Dans ces conditions, les valeurs de l'allongement à la rupture sont considérablement abaissées par rapport à celles observées dans l'air. Ainsi, l'allongement de l'alliage le plus pur n'est plus que de 4 %. Ce taux de déformation décroît régulièrement lorsque la teneur en oxygène augmente (*fig.* 2).

Ces observations permettent de conclure à l'existence d'un phénomène de fragilisation comparable à celui mis en évidence précédemment dans le cas du niobium. Cependant, les modalités d'apparition sont différentes ainsi qu'en témoigne l'existence d'une fragilité dans le cas de l'alliage Nb-Mo très pur. Non seulement la présence d'oxygène ou d'azote en insertion n'apparaît plus comme une condition indispensable, mais encore l'importance du rôle fragilisant du molybdène que nous observons ne paraît pas pouvoir s'expliquer par la seule considération de l'effet de durcissement par substitution. En effet, l'alliage Nb-Mo pur présente une fragilité dans l'hydrogène bien supérieure à celle d'une solution solide Nb-O de même limite élastique.

b. Essais de traction dans l'hydrogène humide. — L'hydrogène U traverse un flacon laveur contenant de l'eau avant de parvenir dans la chambre d'essai. On constate que, jusqu'à une teneur en oxygène voisine de 1 %, l'allongement des échantillons testés dans l'hydrogène humide est identique à l'allongement des échantillons testés dans l'air. Au-delà de cette concentration, la capacité de déformation diminue plus rapidement qu'en présence d'air mais reste, néanmoins, toujours supérieure à celle observée dans l'hydrogène sec. La vapeur d'eau joue donc un rôle inhibiteur très net vis-à-vis de l'action fragilisante de l'hydrogène.

L'interprétation de ce phénomène de fragilisation par l'hydrogène, proposée par R. Kieger et coll. ([1]), permet d'expliquer ce rôle inhibiteur. Selon ces auteurs, la fragilisation observée est due à l'abaissement de l'énergie de surface consécutif à l'adsorption de l'hydrogène dans les microfissures formées par coalescence de dislocations lors de la déformation plastique. Cette diminution d'énergie de surface favorise l'extension des microfissures aux dépens de leur résorption par écoulement plastique. Lorsque les essais sont effectués dans l'hydrogène humide, l'adsorption compétitive des molécules d'eau perturbe considérablement l'adsorption de l'hydrogène dans les microfissures; il en résulte un abaissement de l'énergie de surface plus faible et, par conséquent, une tendance à la fragilisation moins marquée.

Cette interprétation permet par ailleurs de rendre compte de l'influence d'un durcissement du matériau sur la fragilité. Une augmentation de la limite élastique favorise la propagation des microfissures aux dépens de leur résorption par écoulement plastique et entraîne donc une augmentation de la fragilité. C'est bien ce que nous observons lorsque la concentration en oxygène interstitiel augmente.

En ce qui concerne le rôle fragilisant du molybdène, l'effet de durcissement ne suffit pas pour rendre compte des observations. D'autres facteurs, tels que la concentration électronique par exemple, semblent intervenir; une étude semblable effectuée sur d'autres alliages binaires à base de niobium est actuellement en cours et devrait nous permettre de préciser ce point.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) R. KIEGER, A. CLAUSS et H. FORESTIER, *Mém. scient. Rev. Métall.*, 64, n° 2, 1967, p. 195.

(2) C. VERCAEMER et A. CLAUSS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 803.

(3) A. TAYLOR et N. J. DOYLE, *J. Less Common Metals*, 13, 1967, p. 338-351.

(Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg,
Laboratoires de Chimie générale
et de Physicochimie des Solides,
1, rue Blaise-Pascal,
67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Sur les différentes formes de l'hydrogène dans le fer de zone fondue et le fer Armco chargés cathodiquement.* Note (*) de M. **Wladislav Raczynski** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

On a essayé de déterminer par le calcul et par le dosage la concentration des différentes formes d'hydrogène dans le fer chargé cathodiquement. On a montré que la cinétique de désorption de l'hydrogène est fortement influencée par les divers états possibles de ce gaz dans le métal.

On ne sait pas encore exactement si l'hydrogène pénètre dans le fer sous forme atomique ou protonique [(1) à (4)]. Après sa pénétration dans le métal, l'hydrogène peut être dissous en solution interstitielle, piégé par les défauts réticulaires, occlus dans des soufflures ou adsorbé à la surface du métal [(5) à (7)].

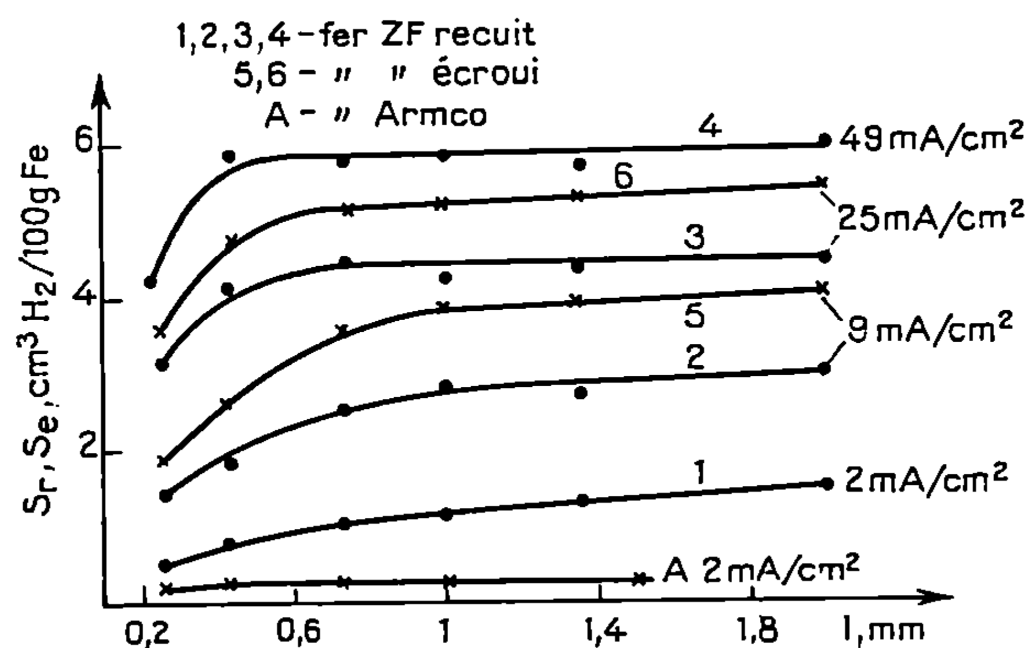


Fig. 1. — Concentration de l'hydrogène diffusible dans des membranes de différentes épaisseurs et pour des densités de courant variables. S_r, pour le fer recuit (courbes 1, 2, 3, 4, A); S_e, pour le fer écroui (courbes 5, 6).

Les membranes de fer Armco polarisées cathodiquement absorbent beaucoup d'hydrogène mais seulement une partie S de la quantité totale d'hydrogène absorbé V participe directement à la diffusion, tandis que la différence V — S se trouve sous la forme moléculaire sous pression élevée dans les soufflures (8).

On a montré, dans une Note précédente, que la désorption de l'hydrogène de ce fer qui comporte des soufflures n'est pas contrôlée par la diffusion (9).

Dans cette étude, on a voulu tirer profit des propriétés particulières du fer de zone fondue ZF dans lequel, dans certaines conditions, les soufflures ne se forment pas [(10), (11)]. Pour calculer la concentration de l'hydro-

gène diffusible S dans la membrane au voisinage de la surface d'entrée (polarisation) on a utilisé l'équation du flux stationnaire :

$$P = \frac{DS}{l},$$

où P est la vitesse de perméation ($cm^3\ H_2\ cm^{-2}.s^{-1}$) D, le coefficient de diffusion ($cm^2.s^{-1}$), l l'épaisseur de la membrane en centimètres.

Dans le calcul de S_r pour le fer recuit, on a utilisé les valeurs de P_r et de D_r qui ont été déjà déterminées [(10), (11)] : pour le fer ZF, $D_r = 7.10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$, et pour le fer Armco A, $D_r = 5.10^{-6}\ cm^2.s^{-1}$. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 1. On voit que les valeurs de S_r sont plus élevées pour

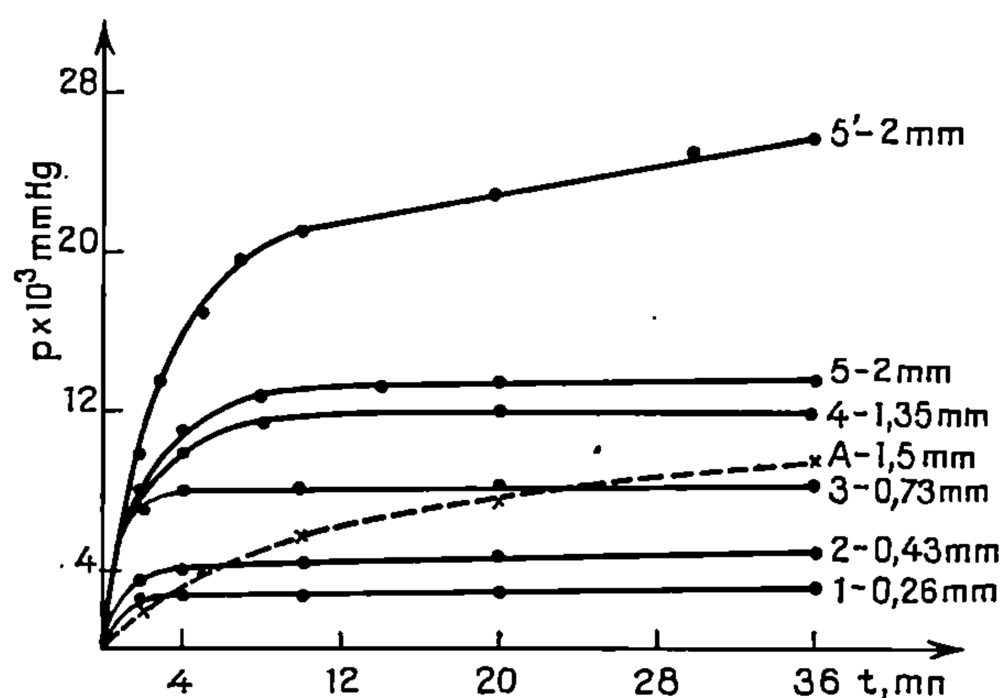


Fig. 2. — Pression d'hydrogène désorbé en fonction du temps.
1 à 5, Fer de zone fondue sans soufflures;
A, Fer Armco;
5', Fer de zone fondue avec soufflures.

le fer ZF (courbes 1, 2, 3, 4) que pour le fer A (courbe A). De plus, pour le fer ZF, S_r augmente avec la densité de courant. La diminution de S_r avec l'épaisseur de la membrane, surtout pour les densités de courant faibles, s'explique par le fait que, dans ces conditions, la vitesse de perméation de l'hydrogène est déterminée partiellement par le processus de surface (10). Pour le fer A, S_r reste pratiquement constant au-dessus de 2 mA/cm². Quand le flux stationnaire est atteint, on peut supposer que la concentration de l'hydrogène diffusible dans le fer qui comporte des soufflures est déterminée par l'équilibre entre l'hydrogène moléculaire dans ces défauts et l'hydrogène dissous H_{dis} dans le réseau cristallin du métal $H_2 \rightleftharpoons 2\ H_{dis}$.

Compte tenu du fait que la solubilité de l'hydrogène gazeux sous la pression $pH_2 = 1$ atm dans le fer à la température ambiante est faible et qu'elle varie avec l'augmentation de la pression pH_2 conformément à la loi de Sieverts, on peut prévoir que, même pour une pression très élevée, la concentration de l'hydrogène dissous doit être faible, ce qui est en accord avec le calcul de S_r pour le fer Armco.

Le dosage de l'hydrogène à 300°C a donné les valeurs suivantes : 40-50 cm^3 H_2/100 g de fer A et 0,12 cm^3 H_2/100g de fer ZF.

Il faut souligner que l'extraction de ce gaz a été commencée 3 mn après l'arrêt du chargement. Donc, pendant ce temps, presque tout l'hydrogène s'est désorbé du fer ZF. On peut penser que dans le fer ZF sans soufflures, l'hydrogène n'existe que sous forme diffusible, c'est-à-dire en solution interstitielle.

On a ensuite calculé, par la même méthode, la concentration de l'hydrogène diffusible S_e dans le fer ZF écroui par laminage dans lequel ne se forment pas non plus de soufflures [12].

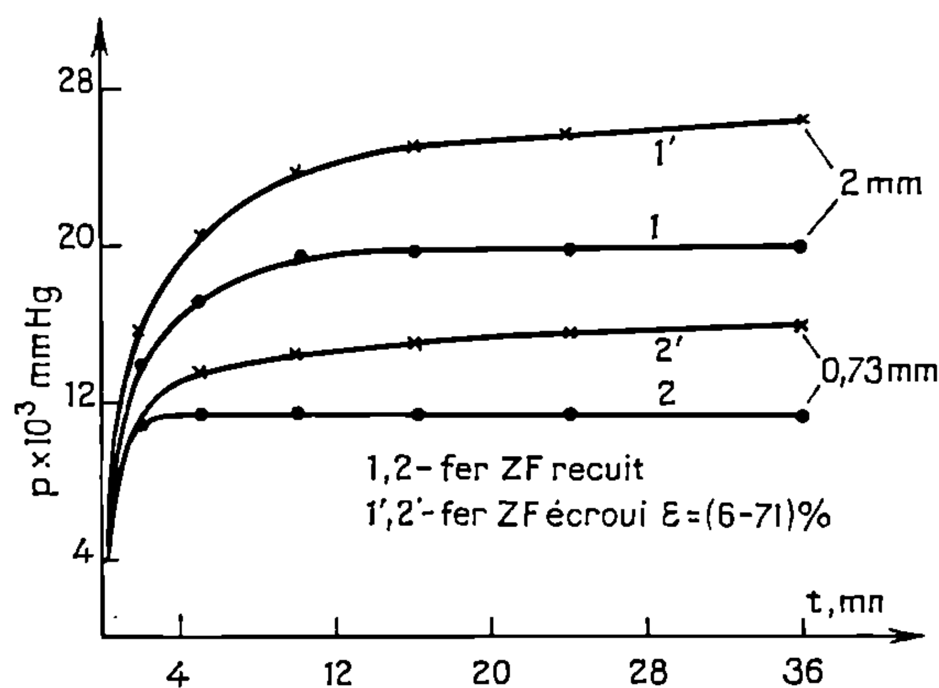


Fig. 3. — Pression d'hydrogène désorbé en fonction du temps à partir de fer de zone fondue.
1, 2, Fer recuit;
1', 2', Fer écroui (6-71) %.

Les résultats obtenus ont montré (*fig.* 1, courbes 5 et 6) que pour la même densité de courant et la même épaisseur de la membrane S_e est plus élevée que S_r.

On peut supposer que la différence $S_e - S_r$ qui est de l'ordre de 1 cm^3 H_2/100 g Fe correspond à la quantité d'hydrogène piégé par les défauts réticulaires créés dans le fer pendant l'écrouissage. Il semble que ces défauts soient essentiellement les dislocations dont la densité augmente pendant la déformation plastique du fer jusqu'à 10^{10}-10^{11} $cm.cm^{-3}$.

Pour montrer l'influence de la présence de soufflures dans le fer sur la cinétique de désorption de l'hydrogène, on a étudié le dégazage de la membrane après coupure du courant de chargement. Les résultats obtenus avec le fer ZF et le fer Armco sont reportés figure 2. La forme des courbes 1 à 5 permet de constater que pour les échantillons de fer ZF exempts de soufflures, la désorption a lieu pratiquement dans les premières minutes, ce qui est en bon accord avec les dosages d'hydrogène. Pour le fer Armco (courbe A) et pour le fer ZF comportant des soufflures (courbe 5'), le dégazage se poursuit plusieurs heures. Trois minutes après l'arrêt du char-

gement, le dosage de l'hydrogène montre que le gaz est encore dans le métal en quantité très élevée. On peut donc déduire que, dans ce cas, l'hydrogène se trouve sous forme moléculaire dans les défauts macroscopiques. La vitesse de dissolution de ce gaz dans le métal est faible à la température ambiante et elle diminue quand la pression de l'hydrogène dans les soufflures devient plus faible. Les courbes de désorption de l'hydrogène du fer ZF écroui qui ne comporte pas de soufflures sont reportées figure 3, la forme de ces courbes montre qu'après la désorption rapide de l'hydrogène dissous, on observe un dégagement plus lent se rapportant vraisemblablement à l'hydrogène piégé par les dislocations.

Nous voyons donc une grande différence de comportement entre les métaux de puretés différentes vis-à-vis de l'hydrogène. Le fer de zone fondue apporte donc de nouvelles possibilités dans l'étude de l'interaction fer-hydrogène.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) E. Darmois, *Bull. Soc. chim., Fr.* 170 D, 1949.
(2) B. Le Boucher, *Revue Inst. Franç. Pétrole,* 18, n° 4, 1963.
(3) J. O'M. Bockris, L. Mc Breen et L. Nanis, *J. Electrochem. Soc.*, 112, 1965, p. 1025.
(4) M. Smialowski, *Zascita Metallov,* 3, 1967, p. 267.
(5) M. Smialowski, *Hydrogen in Steel,* Pergamon Press, Oxford, 1962.
(6) J. G. Morlet, H. H. Johnson et A. R. Troiano, *J. Iron Steel Inst.*, 189, 1958, p. 37.
(7) A. Mc Nabb et P. K. Foster, *Trans. Met. Soc. A. I. M. E.*, 227, 1963, p. 618.
(8) W. Raczynski, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 15, 1967, p. 25.
(9) W. Raczynski, *Bull. Acad. Polon. Sci.*, 15, 1967, p. 19.
(10) W. Raczynski et S. Talbot Besnard, *Comptes rendus,* 269, série C, 1969, p. 294.
(11) W. Raczynski et S. Talbot Besnard, *Comptes rendus,* 269, série C, 1969, p. 1253.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique,
15, rue Georges-Urbain,
94-Vitry-sur-Seine,
Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Profil des raies de diffraction des rayons X du titane écroui.* Note (*) de M. Richard Chéron, transmise par M. Louis Néel.

L'analyse de Fourier des profils de raies permet de déterminer trois paramètres importants de la structure des métaux écrouis : la dimension moyenne des cristaux $\langle D \rangle$, la variance des déformations $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$ et la densité des fautes d'empilement. L'application de cette technique à trois sortes d'écrouissage sur du titane a conduit aux résultats suivants : 250, 265 et 125 Å pour $\langle D \rangle$; $2{,}9.10^{-3}$; $4{,}4.10^{-3}$ et $1{,}3.10^{-3}$ pour $\langle \varepsilon_L^2 \rangle^{1/2}$. Il ne nous a pas été possible de conclure à la présence ou non de fautes.

La transformée de Fourier du profil d'une raie de diffraction des rayons X (d'indices $(00l)$ par un choix d'axes approprié) peut se mettre sous la forme

$$A(m) = \frac{N(m)}{N(o)} \langle \cos 2\pi l Z(m) \rangle$$

en adoptant les notations de Warren ([1]). $N(m)$ est le nombre de paires de mailles distantes de $L = m|\vec{c}|$; $Z(m)$ est la composante dans la direction $\vec{c}$, de la déformation d'une colonne de mailles de longueur L. Le logarithme de $A(m)$ peut s'écrire

$$\ln A(m) = \ln A_S(m) - 2\pi^2 l^2 \langle Z(m)^2 \rangle.$$

Le tracé de $\ln A(m)$ en fonction de l^2 est une droite dont l'ordonnée à l'origine fournit $A_S(m) = N(m)/N(o)$ et la pente $\langle Z(m)^2 \rangle$ ([2]).

Les résultats ne sont en général pas assez précis pour pouvoir évaluer la dérivée seconde de $N(m)$ qui est la fonction de répartition des tailles de Bertaut ([3]). On se contente de tracer la tangente à l'origine de $A_S(L)$ qui coupe l'axe des L à la dimension moyenne $\langle D \rangle$.

En présence de fautes d'empilement on a un élargissement supplémentaire pour les raies d'indices (hkl) tels que $h - k = 3N \pm 1$, et pas de déplacement de raie (cas de l'hexagonal compact).

Nous avons préparé des échantillons de titane selon trois modes d'écrouissage :

1 : Laminage d'une petite plaquette ($20 \times 20 \times 0{,}7$ mm) faisant passer son épaisseur à 0,4 mm (échantillon massif);

2 : Limage (échantillon pulvérulent);

3 : Polissage mécanique d'une plaquette laminée (échantillon massif).

Après enregistrement des raies, les échantillons ont été recuits : 24 h à 700°C, 1 h à 400°C et 4 h à 500°C respectivement pour 1, 2, 3. Après recuit les raies ont à nouveau été enregistrées pour effectuer la correction de Stokes ([4]). N'ayant pas utilisé de monochromateur à cause de la faiblesse de l'intensité nous avons fait la correction de Rachinger ([5]).

Les raies d'ordre supérieur à 1 ne pouvant pas être obtenues pratiquement, on ne peut espérer effectuer la séparation de Warren-Averbach ([2])

qu'en traçant $\ln A(L)$ en fonction de d^{-2} pour toutes les raies. Ceci suppose l'isotropie des $A_S(L)$ et des $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$.

Nous avons effectué ces tracés pour les échantillons 1, 2 et 3; pour certaines raies l'accord avec la droite d'isotropie est très bon, pour d'autres il y a des écarts. Les écarts sont surtout importants pour la raie (002).

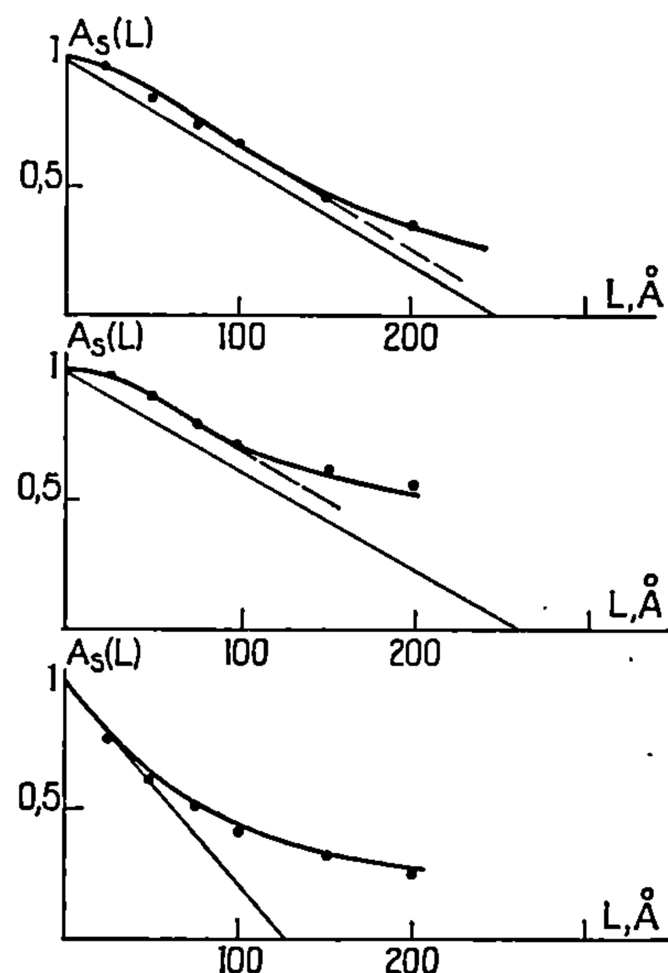


Fig. 1. — Tracé de As(L) et détermination de ⟨D⟩ pour les échantillons, 1, 2, 3 respectivement de haut en bas.

Le facteur de multiplicité de (002) est très faible et explique dans une certaine mesure l'absence d'isotropie pour cette famille de plans. Des écarts se manifestent aussi pour les raies insensibles aux fautes d'empilement. Ils ne sont pas tous dans le sens prévu par la théorie et ne permettent donc pas de conclure à la présence de fautes.

On peut néanmoins déterminer les droites avec suffisamment de précision et obtenir $A_S(L)$ et $\langle \varepsilon_L^2 \rangle$. La tangente à l'origine de $A_S(L)$ fournit $\langle D \rangle$ (*fig.* 1). Le tracé de $\sqrt{\langle \varepsilon_L^2 \rangle}$ en fonction de L n'est pas une horizontal (*fig.* 2); ε_L décroit légèrement, ce phénomène étant interprété comme une compensation des déformations sur les grandes distances. On choisit généralement ε_L pour L = 50 ou 100 Å.

Dans le tableau sont rassemblés les résultats obtenus pour les échantillons 1, 2, et 3, pour L = 50 Å.

	$\langle D \rangle$ (Å).	$\sqrt{\langle \varepsilon_L^2 \rangle}$.
1................	250	$2,9.10^{-3}$
2................	265	4,4 »
3................	125	1,3 »

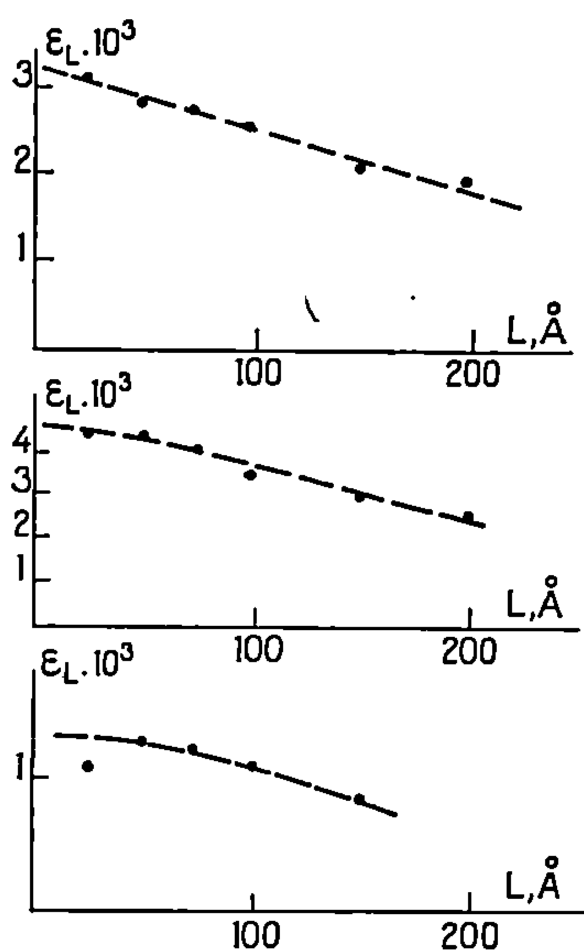


Fig. 2. — Tracé de $\sqrt{\langle \varepsilon_L^2 \rangle}$ en fonction de L (même disposition).

Les résultats de la ligne 2 sont en bon accord avec ceux de Shrikant Lele et Anantharaman (6). Les autres permettent de comparer les différentes sortes d'écrouissage. Il y a une assez grande ressemblance entre les effets du limage et du laminage. Par contre, le polissage crée une taille de cristallites très petite qui justifie l'apparence amorphe des premières couches atomiques des métaux polis, notre résultat étant une moyenne sur plusieurs centièmes de millimètre de profondeur.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

(1) B. E. Warren, *Prog. Met. Phys.*, 8, 1959, p. 147.
(2) B. E. Warren et B. L. Averbach, *J. Appl. Phys.*, 21, 1950, p. 595.
(3) E. F. Bertaut, *Comptes rendus*, 228, 1949, p. 187.
(4) A. R. Stokes, *Proc. Phys. Soc.*, B, 61, 1948, p. 382.
(5) W. A. Rachinger, *J. Sci. Instr.*, 25, 1948, p. 254.
(6) Shrikant Lele et T. R. Anantharaman, *Z. Metallkde*, 58, 1967, p. 461.

(Laboratoire de Physique du Métal, École Nationale Supérieure de Mécanique, 3, rue Maréchal-Joffre, 44-Nantes, Loire-Atlantique.)

PHYSIQUE DU MÉTAL. — *Influence du silicium sur l'autodiffusion en volume et intergranulaire du fer dans les aciers inoxydables austénitiques.* Note (*) de MM. **André Desestret**, **Michel Froment** et **Pierre Guiraldenq**, présentée par Jacques Pomey.

Nous avons étudié par les radiotraceurs l'autodiffusion du fer dans des aciers inoxydables (16 % Cr, 14 % Ni) en fonction de la teneur en silicium. Pour la diffusion en volume, les résultats montrent que le facteur de fréquence D_{0v} augmente avec le silicium mais que l'énergie d'activation est toujours égale à 62 kcal/at-g. Pour l'autodiffusion aux joints de grains, l'énergie d'activation est la plus faible pour la teneur en silicium qui est caractéristique de la plus forte énergie intergranulaire.

Nous avons montré antérieurement que la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques hypertrempés, du type Cr = 16 %, Ni = 14 %, très bas carbone, avec des *additions de silicium*, pouvait être reliée à l'énergie des joints de grains [(1), (2)]. La variation de cette énergie avec la teneur en silicium a été mesurée à 1000°C par la méthode d'attaque thermique puis confirmée par les radiotraceurs en étudiant la diffusion intergranulaire de l'isotope ^{59}Fe.

C'est afin de mieux connaître le comportement de ces aciers inoxydables austénitiques au silicium que nous avons cherché à caractériser, *dans un large intervalle de températures*, l'autodiffusion du fer en volume et aux joints de grains. Nous avons pour cela choisi trois aciers correspondant respectivement à une faible teneur en silicium (0,12 %), à la teneur 1,3 % qui se caractérise par une énergie de joints de grains élevée et par une forte corrosion intergranulaire, enfin à 4,2 % de silicium dont les joints, présentant une faible énergie, ne subissent pratiquement plus d'attaque préférentielle. L'analyse des coulées a été précisée antérieurement (3).

Nous avons déposé par électrolyse une mince couche de ^{59}Fe. Les recuits de diffusion ont lieu ensuite sous argon en présence de copeaux de zirconium. La technique utilisée pour mesurer la concentration en radioélément à différentes profondeurs est l'application directe de la méthode de Gruzin généralisée, déjà décrite [(4), (5), (6)].

1. Diffusion en volume du fer 59. — Un traitement préliminaire de 48 h à 1200°C, suivi d'une trempe à l'eau, permet d'obtenir une structure à gros grains (1 mm² environ) pour éviter, dans les mesures de diffusion en volume, l'effet perturbateur des joints de grains.

Les temps de diffusion pour l'intervalle 900-1200°C sont compris entre 15 h et 12 jours.

Sur la figure 1, nous avons porté $\log_{10} D_v = f(1/T)$ pour les trois aciers : on remarque, à chaque température, une augmentation progressive de D_v avec la teneur en silicium sans changement de pente pour les

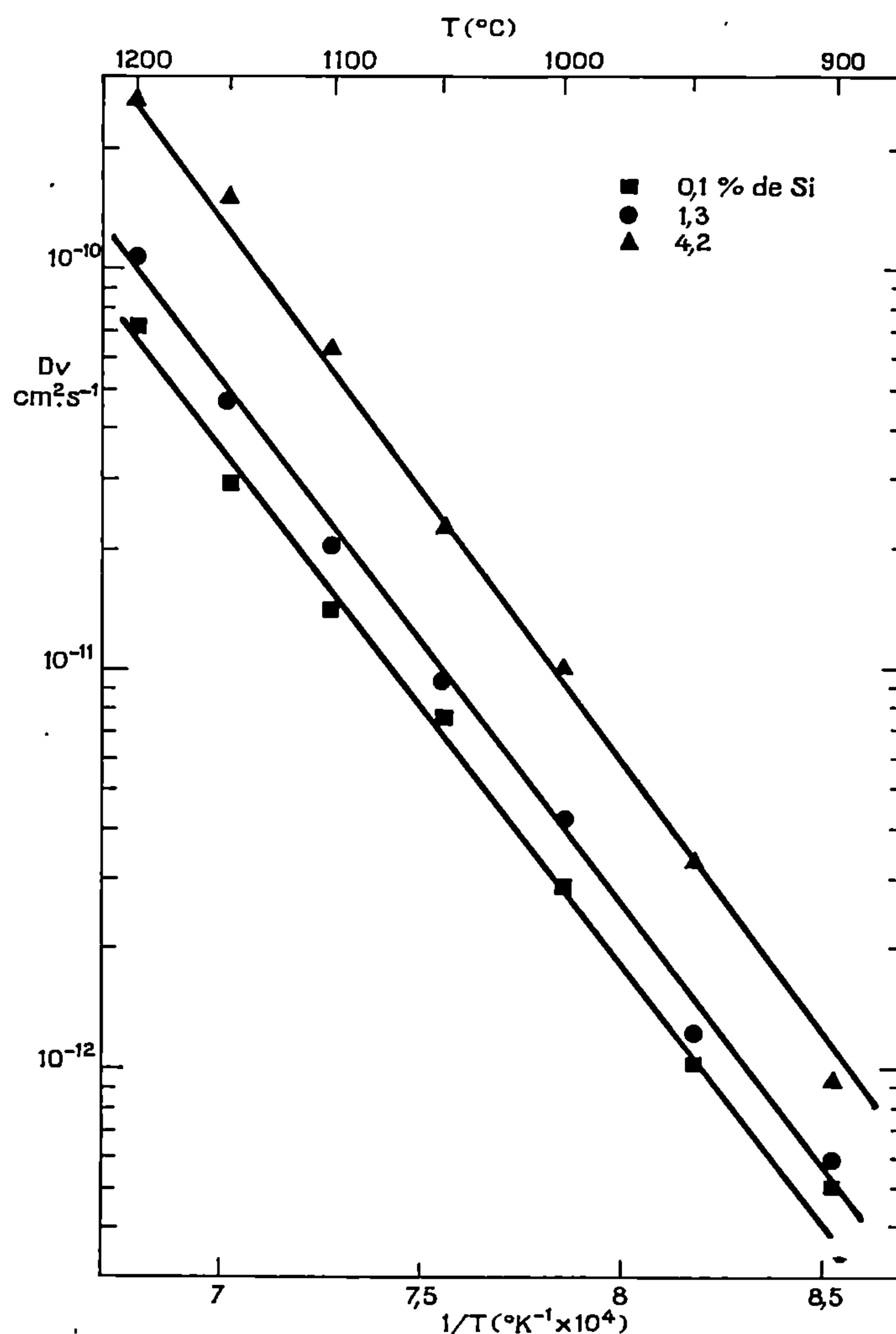


Fig. 1. — Variation du coefficient d'autodiffusion en volume D_v de ⁵⁹Fe en fonction de l'inverse de la température absolue T°K pour les trois nuances d'aciers.

droites d'Arrhénius : $D_v = D_{0v} \exp(-Q/RT)$. L'énergie d'activation, *indépendante de la teneur en silicium*, est égale à $Q_v = 62\,000$ cal/at-g.

Seul, le facteur de fréquence D_{0v} est multiplié par 3,5 quand le silicium passe de 0,1 à 4,2 %.

(0,1 % Si : $D_{0v} = 10^{-1}$ cm².s⁻¹; 1,3 % Si : $D_{0v} = 1{,}5.10^{-1}$ cm².s⁻¹; 4,2 % Si : $D_{0v} = 3{,}5.10^{-1}$ cm².s⁻¹.)

La présence de silicium joue donc un rôle important sur le mécanisme d'autodiffusion en volume. On peut penser que la densité de défauts ponctuels dans le réseau cristallin augmente avec la teneur en silicium.

2. Diffusion intergranulaire du fer 59. — Avant les traitements, les échantillons sont hypertrempés 1 h à 1150°C. Le diamètre des grains est alors de 100 à 200 μ. Les recuits de diffusion, réalisés dans l'intervalle 950-1100°C, sont compris entre 1 h 45 mn et 28 h 30 mn.

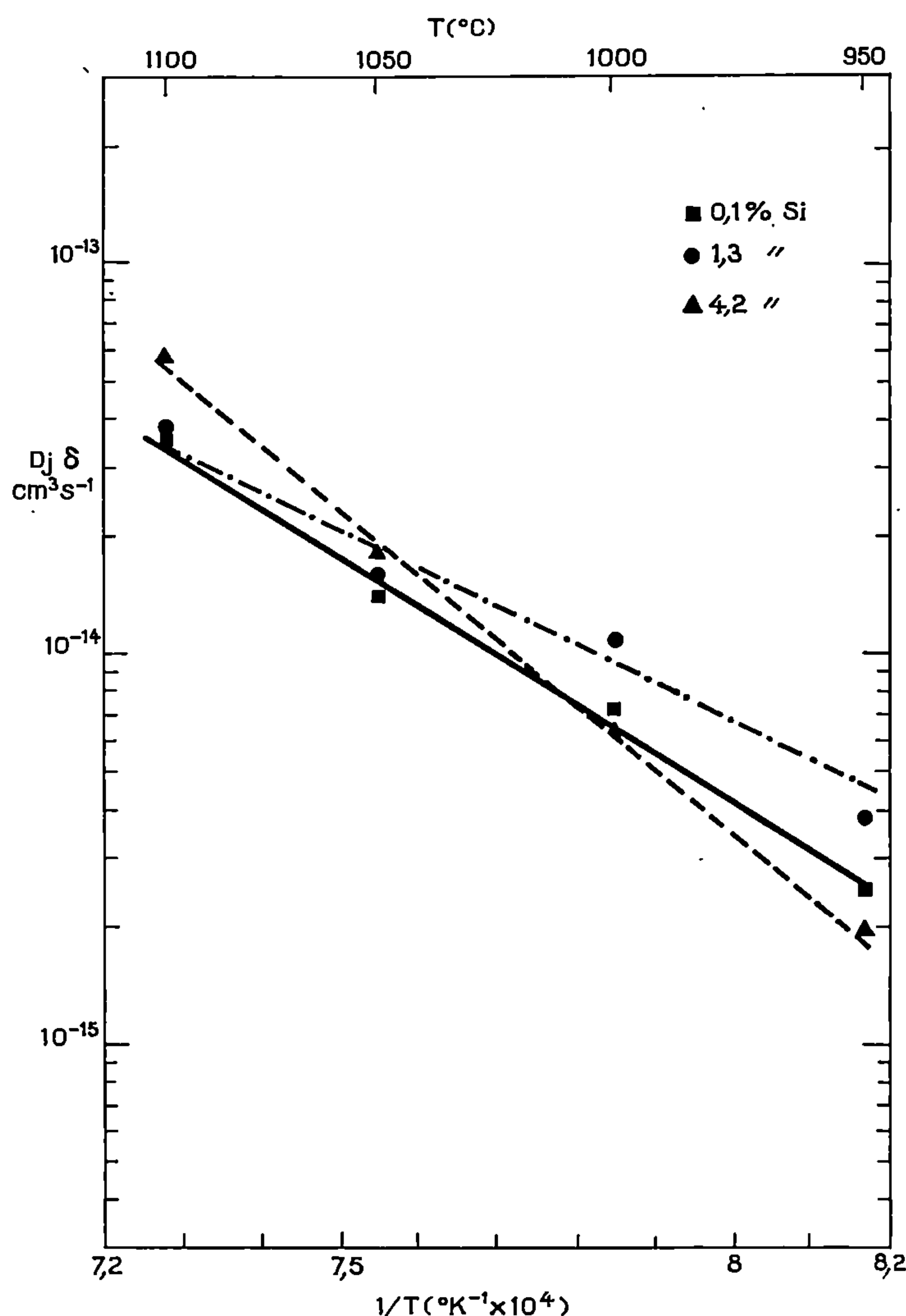


Fig. 2. — Variation du coefficient d'autodiffusion intergranulaire $D_j\delta$ de ^{59}Fe en fonction de l'inverse de la température absolue T°K.

Les températures inférieures à 950°C n'ont pas été étudiées pour éviter une éventuelle précipitation intergranulaire.

Les coefficients de diffusion ont été mesurés par la méthode de Whipple en prenant soin de conserver le terme $\sqrt{D_v t}$ constant [(7), (8), (9)]. Nous avons pris $\sqrt{D_v t} = 3{,}2 . 10^{-4}$ et choisi les profondeurs réduites $\eta_1 = x_1/\sqrt{D_v t} = 3$ et $\eta_2 = x_2/\sqrt{D_v t} = 5$, où x est la profondeur réelle de pénétration dans les joints ($x_1 = 10\,\mu$ et $x_2 = 16\,\mu$).

La courbe théorique $C_3/C_5 = f(\beta)$, tirée des calculs de Milford et coll. [(9), (9)], permet ensuite, connaissant les valeurs expérimentales de C_3/C_5, de calculer le terme $\beta = D_j\delta/(2\,D_v\sqrt{D_v t})$, où $D_j\delta$ est le produit du coefficient de diffusion intergranulaire par la largeur statistique δ des joints de grains.

Les résultats obtenus pour $D_j\delta$ sont rapportés dans la figure 2.

En appliquant la loi d'Arrhénius $D_j\delta = D_{0j}\delta \exp(-Q/RT)$, nous avons calculé les énergies d'activation Q_j concernant les trois nuances d'aciers (0,1 % Si : Q_j = 58,5 kcal/at; 1,3 % Si : Q_j = 46,5 kcal/at; 4,2 % Si : Q_j = 75 kcal/at).

Nous mettons en évidence à basse température (1000-950°C) un coefficient $D_j\delta$ plus élevé pour 1,3 % de silicium que pour les deux autres qualités. A haute température (1100°C), c'est au contraire la nuance à 4,2 % de silicium qui donne la valeur la plus grande pour $D_j\delta$.

Il s'ensuit qu'en appliquant la relation $D_j\delta = D_{0j}\delta \exp(-Q/RT)$ l'énergie d'activation Q_j est la plus faible pour 1,3 % de silicium (Q_j = 46,500 kcal/at). Cette constante est au contraire élevée pour 0,1 % (Q_j = 58,5 kcal/at) et particulièrement exagérée pour 4,2 % de silicium (Q_j = 75 kcal/at).

En conclusion, l'influence du silicium sur l'autodiffusion du fer dans les aciers inoxydables austénitiques montre que :

— en diffusion en volume, le facteur de fréquence augmente avec le silicium, mais l'énergie d'activation reste constante;

— en diffusion intergranulaire, l'énergie d'activation est minimale dans le cas particulier où la teneur en silicium correspond justement à une forte énergie des joints de grains.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) A. Desestret, I. Epelboin, M. Froment et P. Guiraldenq, *Corrosion Sc.*, 8, 1968, p. 225.
(2) A. Desestret, M. Froment et P. Guiraldenq, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 66, n° 5, 1969, p. 389.
(3) A. Camus, A. Desestret, M. Froment et P. Guiraldenq, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 425.
(4) G. Seibel, *Thèse*, Paris, 1962.
(5) P. Guiraldenq, M. Aucouturier et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 252, 1961, p. 1317.
(6) P. Guiraldenq, *Thèse*, Paris, 1964; *Métaux et corrosion*, 470, 471 et 472, 1964.
(7) R. T. P. Whipple, *Phil. Mag.*, 45, 1954, p. 1225.
(8) J. Cabane, *Thèse*, Paris, 1962.
(9) V. E. Wood, A. E. Austin et F. J. Milford, *J. Appl. Phys.*, 33, 1962, p. 3574.

(A. D. : *Centre de Recherches de la C. A. F. L., 42-Unieux, Loire;*
M. F. : *Physique des Liquides et Électrochimie, Groupe de Recherche n° 4 du C. N. R. S. associé à la Faculté des Sciences,* 9, *quai Saint-Bernard,* 75-*Paris,* 5e;
P. G. : *Laboratoire de Métallurgie, École Centrale Lyonnaise,* 36, *route de Dardilly,* 69-*Écully, Rhône.*)

CHIMIE PHYSIQUE MACROMOLÉCULAIRE. — *Étude, par dichroïsme circulaire, de polypeptides portant des groupements nitrobenzyle.* Note (*) de Mmes **Marie-H. Loucheux** et **Sabine Graff**, présentée par M. Georges Champetier.

Nous avons étudié le polyglutamate de paranitrobenzyle en solution dans l'hexafluoroisopropanol. Dans ces conditions, le polymère est sous forme hélicoïdale. Nous avons mis en évidence l'existence de trois effets Cotton correspondant à trois transitions du groupement nitroaromatique dans le domaine de longueurs d'onde utilisé. Des mesures de dichroïsme circulaire réalisées sur plusieurs copolymères permettent de dire qu'il existe des couplages électroniques entre les groupes chromophores de la chaîne latérale.

On sait que de nombreux facteurs peuvent modifier la conformation et la stabilité de l'hélice α dans les protéines et les polypeptides et plusieurs travaux ont déjà été consacrés à l'étude de ces paramètres. La nature de la chaîne latérale joue, dans ce cas, un rôle très important.

D'autre part, l'origine de l'asymétrie responsable de l'induction d'un effet Cotton « extrinsèque » dans un chromophore symétrique lié à une structure hélicoïdale reste controversée. Dans de nombreux cas, la présence d'un effet Cotton induit paraît dépendre de la présence de plusieurs groupes chromophores en interaction. Cependant, Blout ([1]) signale qu'un polyglutamate de benzyle portant en bout de la chaîne un seul chromophore présente un effet Cotton induit dans la bande d'absorption de ce groupe. Ce résultat n'a jamais été repris ni généralisé au cas où le groupe chromophore se trouve placé en un point quelconque du polymère. Dans le cas des polyglutamates, il est généralement admis que la chaîne latérale est trop longue pour que le squelette hélicoïdal puisse induire un effet Cotton dans la fonction ester.

Il nous a semblé que l'étude de l'homopolymère du glutamate de paranitrobenzyle et de ses copolymères avec le glutamate de benzyle pourrait nous apporter des informations sur ces problèmes. En effet, le groupe paranitrobenzyle est polaire, d'où, d'une part, sa solubilité dans l'hexafluoroisopropanol, solvant hélicogène et transparent dans l'ultraviolet lointain, d'autre part, la possibilité d'interactions plus fortes. C'est un chromophore intrinsèquement symétrique, qui, placé dans un environnement asymétrique présente des bandes dichroïques associées à ses premières transitions centrées à 350, 300 et 250 nm ([2]). Ces longueurs d'onde, et surtout les deux premières, ont l'avantage de se trouver suffisamment éloignées du maximum de la bande dichroïque caractéristique de la transition $n \rightarrow \pi$ correspondant à la liaison peptidique. Il est donc possible de distinguer sans ambiguïté les bandes dues à la chaîne latérale de celles dues à l'enchaînement hélicoïdal.

ÉTUDE DE L'HOMOPOLYMÈRE. — Nous avons utilisé pour réaliser cette étude un polyglutamate de paranitrobenzyle de masse moléculaire 90 000, déterminée par diffusion de la lumière dans le diméthylformamide.

Le spectre dichroïque a été réalisé dans l'hexafluoroisopropanol, en utilisant le dichrographe « Roussel-Jouan ». Sur la figure 1 on remarque deux bandes dichroïques négatives centrées au voisinage de 350 et 255 nm et une

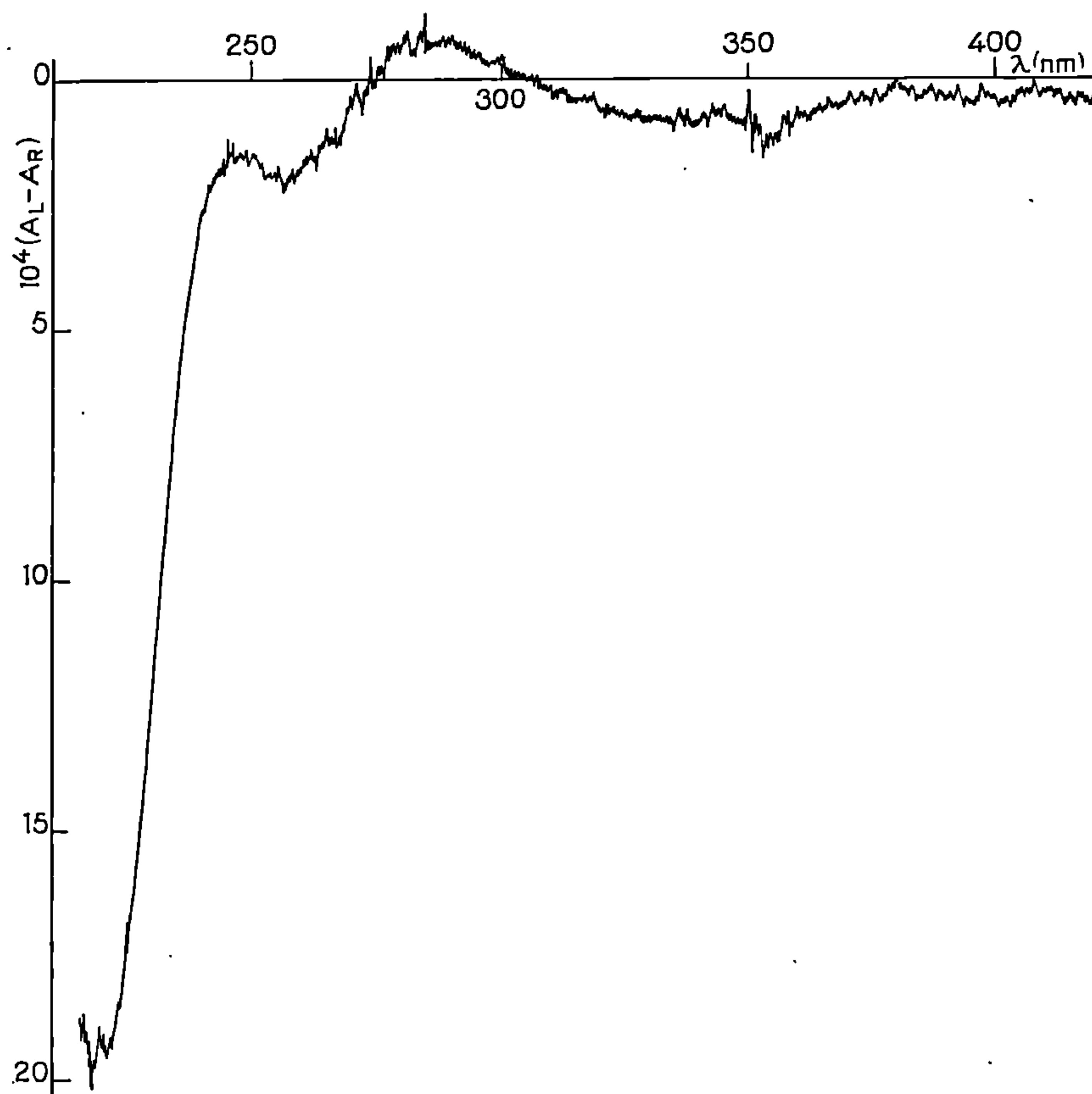


Fig. 1. — Spectre de dichroïsme circulaire du polyglutamate de benzyle en solution dans l'hexafluoroisopropanol. A^R-A^L est la densité optique dichroïque.

bande dichroïque positive centrée au voisinage de 280 nm. De plus, la valeur de l'ellipticité correspondant à la bande dont le maximum est à 222 nm est caractéristique de l'hélice α [3] : elle est de 36 300 deg.cm²/dmole.

Ce résultat obtenu, il était intéressant d'exploiter l'existence de ces effets Cotton afin de caractériser les interactions pouvant exister entre des chaînes latérales différentes et c'est dans ce but que nous avons synthétisé des copolymères de glutamate de benzyle et de glutamate de paranitrobenzyle.

ÉTUDE DES COPOLYMÈRES. — Nous avons préparé cinq copolymères de glutamate de benzyle et de glutamate de paranitrobenzyle; les teneurs

en dérivé nitro, déterminées par analyse élémentaire sont de 20, 25, 34, 50 et 60 %. Nous avons déterminé sur ces copolymères la valeur de l'ellipticité θ à 222, 280 et 350 nm. Nous n'avons pas utilisé la longueur d'onde de 255 nm; en effet, à cette longueur d'onde, le groupement benzyle absorbe beaucoup et diminue la précision des mesures.

Quelle que soit la composition du copolymère, on observe à 222 nm une ellipticité d'une valeur de 40 000 deg.cm²/dmole ± 10 %, ce qui correspond bien à la valeur de l'hélice α [3]. Les copolymères restent sous forme hélicoïdale dans ce solvant même aux plus faibles teneurs en dérivé nitro, résultat qui peut être extrapolé au polyglutamate de benzyle, dont

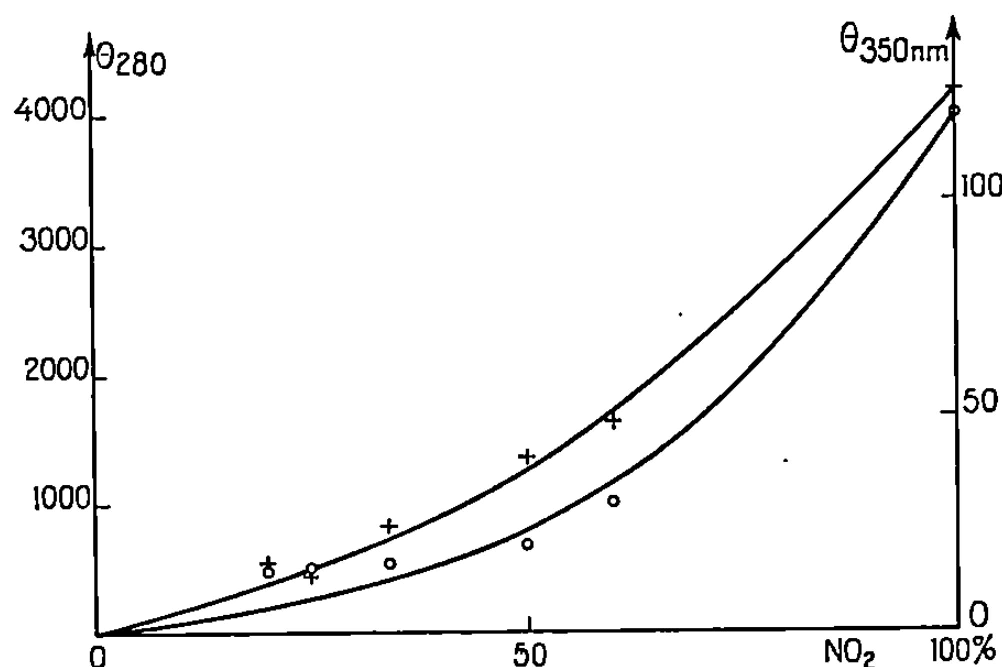


Fig. 2. — Variation de l'ellipticité θ à 280 (+) et 350 (.) nm en fonction de la teneur en dérivé nitro dans le polymère.

l'insolubilité ne permet pas une mesure directe. De plus, nous pouvons affirmer qu'il n'existe, à 222 nm, aucun recouvrement de bandes d'origine différente.

Nous avons représenté sur la figure 2 la variation de θ_{350} et de θ_{280} en fonction de la teneur en dérivé nitro des copolymères. S'il n'existait aucune interaction entre les différents groupements nitroaromatiques, cette variation serait linéaire; or il n'en est rien, ce qui prouve l'existence d'interactions entre les différents groupements paranitrobenzyle portés par la chaîne latérale.

Discussion. — L'existence d'un effet Cotton n'avait jamais été mis en évidence dans le cas de polyglutamate. Nous savons qu'un tel effet Cotton peut provenir, soit de l'asymétrie du champ interne créé par l'hélice au niveau d'un chromophore qui lui est rigidement lié, soit de l'interaction entre groupes chromophores se déduisant par symétrie hélicoïdale, le squelette polypeptidique servant uniquement à fixer leur géométrie respective. L'allure des courbes serait plutôt en faveur de la seconde hypothèse, bien qu'on puisse se demander si l'augmentation de la teneur en groupements paranitrobenzyle ne conduit pas à une rigidification, en parti-

culier en raison des interactions dipôle-dipôle, ce qui pourrait rendre un certain poids au premier mécanisme.

Bien qu'il ne soit pas nécessaire, pour expliquer nos résultats, d'admettre l'existence d'une « superhélice » que formeraient les groupements paranitrobenzyle autour de l'enchaînement hélicoïdal polypeptidique ([4]), nos conclusions sont à rapprocher de celles émises par Goodman et coll. lors de son étude sur le polyaspartate de paranitrobenzyle et les copolymères d'aspartate de benzyle et d'aspartate de paranitrobenzyle ([5]).

Les résultats que nous venons d'exposer rendent impossible, dans le cas de nos polymères, l'utilisation du b_0 de Moffit-Yang; les mesures de dispersion optique rotatoire ne peuvent donc servir à déterminer la teneur en structure hélicoïdale. Par contre, nos mesures de dichroïsme circulaire permettent d'affirmer sans ambiguïté que, dans les conditions où nous nous sommes placés, nous sommes en présence de polypeptides sous forme d'hélice α.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

([1]) E. R. Blout, *Biopolymers Symposia*, n° 1, 1964, p. 397.
([2]) P. Crabbe et W. Klyne, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 3449.
([3]) G. Holwarth et P. Doty, *J. Amer. Chem. Soc.*, 87, 1965, p. 318.
([4]) M. Goodman, A. M. Felix, C. M. Deber, A. R. Brause et G. Schartz, *Biopolymers*, 1, 1963, p. 371.
([5]) C. Toniolo, M. L. Falxa et M. Goodman, *Biopolymers*, 6, 1968, p. 1579.

(*Laboratoire de Chimie macromoléculaire,*
Faculté des Sciences de Lille,
B.P. n° 36, 59-*Annapes, Nord*
et *C.N.R.S.*,
Centre de Recherches sur les Macromolécules,
6, *rue Boussingault,*
67-*Strasbourg, Bas-Rhin.*)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Polymérisation avec migration d'hydrogène d'acrylamides* N-*substitués*. Note (*) de M. **Bernard Sébille**, présentée par M. Georges Champetier.

Préparations et polymérisations anioniques de dérivés de l'acrylamide porteurs de fonctions amines ou de fonctions pyrrolidone. L'étude des spectres infrarouges des polymères permet de conclure à une polymérisation avec transfert d'hydrogène formant principalement des chaînes polyamides.

Nous avons étendu le procédé décrit dans une Note précédente [1] à deux autres dérivés substitués de l'acrylamide : le N-diméthylamino-méthylacrylamide et le N-pyrrolidino-1-méthylacrylamide.

Préparation des monomères. — N-*diméthylaminométhylacrylamide* [$CH_2{=}CH{-}CO{-}NH{-}CH_2{-}N(CH_3)_2$]. — Ce dérivé est préparé par action simultanée du paraformaldéhyde et de la diméthylamine sur l'acrylamide selon la réaction classique de Mannich décrite par E. Muller, K. Dinges et W. Graulich [2]. La réaction est effectuée dans le méthanol en maintenant la température vers 50-60°C. Après concentration, le produit est distillé ($É_{0,10}$ 115-118°C). Fraîchement distillé, il est incolore (n_{25}^{D} 1,4790) mais prend au bout de 24 h une teinte légèrement jaune qui se stabilise au bout de quelques jours. Rdt 75 %; N %, calculé, 21,85; trouvé, 22,00.

N-méthyl oxo-2 pyrrolidino-acrylamide :



— Il est connu que les dérivés hydroxyméthylés ou mieux leurs éthers méthyliques peuvent se condenser sur les amides possédant un groupement NH libre [[2], [3]]. Aussi, nous avons tout d'abord préparé la méthoxy-méthylpyrrolidone par un procédé analogue à celui décrit précédemment pour la méthoxyméthylacrylamide. Le produit est purifié par distillation ($É_{0,25}$ 64°C; n_{30}^{D} 1,460).

Le rendement est de 75 %.

Le dérivé ainsi obtenu est mélangé à la quantité stœchiométrique d'acrylamide sur laquelle il réagit à 150°C en présence d'acide paratoluène sulfonique et d'un inhibiteur de polymérisation (éther monométhylique de l'hydroquinone) et sous atmosphère inerte. Le produit est recristallisé dans le toluène (F 57-58°C; Rdt 56 %; N %, calculé, 16,65; trouvé, 16,34).

POLYMÉRISATIONS ANIONIQUES ET RADICALAIRES. — L'hydrure de sodium a été employé comme amorceur des polymérisations anioniques. Les polymérisations radicalaires sont effectuées dans le benzène à 60°C en présence d'azobisisobutyronitrile. Les résultats sont rassemblés sur le tableau I.

TABLEAU I.

Produit.	N°	Température (°C).	Durée (h).	Conc. du monomère (g/100 cm³ solv.).	Conc. du catalyseur (mole cat. par mole monomère).	Taux de conversion (%).	Solvant.
N-diméthylamino méthylacrylamide.	7	90	2,5	7,5	0,11	20	ClBz
	8	18	24	15,7	0,12	19,6	HMPT
	9	18	24	14,7	0,11	22,5	ClBz
	10	18	48	14,7	0,115	5	ClBz
	11	18	48	17,7	0,115	19,5	Bz
	12	18	48	18,8	0,12	24	OBu-THF 6/4
	13	18	48	18,8	0,13	21,5	OBu-THF 6/4
N-méthyl oxo-2 pyrrolidino-acrylamide.	2	18	48	20,4	0,14	85	Tol
	3	18	48	20,4	0,15	76,5	Bz
	4	18	48	20	0,14	72	ClBz

Bz : benzène; ClBz : chlorobenzène; Tol : toluène; HMPT : hexaméthylphosphoramide; OBu : oxyde de butyle; THF : tétrahydrofuranne.

TABLEAU II.

Produits.	Amide I. C=O (cm⁻¹).	Amide II. δNH+νCN (cm⁻¹).	Intensité de la bande. amide II.
N-diméthylamino-méthylacrylamide :			
Monomère	1665	1545	–
Polymère radicalaire	1660	1545	–
» ionique	1640	1570	Très faible
N-méthyl oxo-2 pyrrolidino-acrylamide :			
Monomère	1675 (*)	1540	–
Polymère radicalaire	1670 (*)	1535	–
» ionique	1685 (*) 1650 (*)	1550	Très faible
N-méthyl oxo-2 pyrrolidino-acrylamide	1680 (*) 1650 (*)	Absence	–

(*) En solution dans $CHCl_3$.

Dans les solvants très polaires, la polymérisation anionique est pratiquement inexistante si la température est élevée vers 50°C tandis qu'une coloration importante laisse supposer une dégradation des produits.

En ce qui concerne le N-diméthylaminométhylacrylamide, la tendance du polymère formé à enrober les grains d'amorceur, surtout dans les

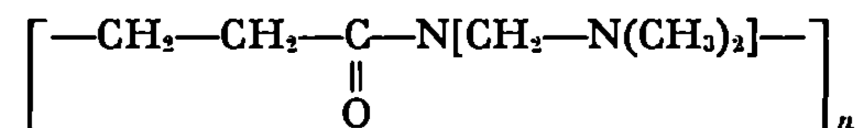
solvants peu polaires nuit à la reproductibilité des mesures et empêche des taux de conversion élevés. Le N-méthyl oxo-2 pyrrolidino-acrylamide présente au contraire une bonne aptitude à se polymériser par ce procédé et le polymère obtenu se sépare sous forme d'un précipité peu gonflé dans les solvants utilisés.

Étude des polymères obtenus. — Les polymères obtenus par voie ionique ont une masse moléculaire faible puisque leur viscosité intrinsèque est de 0,05 dl/g dans l'eau (échantillons n° 13 du dérivé aminé et n° 2 du dérivé de la pyrrolidone, *cf.* tableau I).

L'examen de leur spectre d'absorption infrarouge a été effectué en solution dans le chloroforme ou à partir de films.

Les résultats sont rassemblés sur le tableau II.

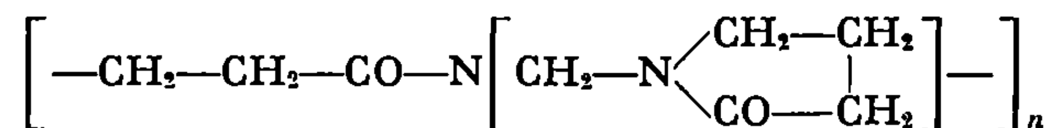
Les polymères du N-diméthylaminométhylacrylamide présentent un abaissement de la fréquence de la bande amide I par rapport à celle du monomère et un affaiblissement considérable de l'intensité de la bande amide II allant jusqu'à la disparaition (échantillon n° 13). Le polymère radicalaire présente au contraire une bande amide II très intense. Ces observations nous conduisent à attribuer au polymère obtenu par voie ionique une structure essentiellement de la forme



Le N-méthyl oxo-2 pyrrolidino-acrylamide présente un spectre plus complexe en raison de la présence de deux vibrateurs CO différents, correspondant, l'un à la fonction amide, l'autre au cycle pyrrolidone. Dans le monomère et dans le polymère radicalaire la bande amide I est élargie mais les deux vibrateurs ne sont pas différenciés. Le polymère préparé par voie ionique présente au contraire une intéressante particularité puisqu'en solution dans le chloroforme deux bandes amide I sont aisément identifiables à 1685 et 1650 cm^{-1} tandis que la bande amide II est pratiquement inexistante.

A titre de comparaison, nous avons préparé le N-méthyl oxo-2 pyrrolidino-acrylamide $\left(CH_3-CO-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{N}}-CH_2-N\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \\ CO-CH_2 \end{matrix}\right)$ par une réaction identique à celle décrite plus haut. Ce composé présente également deux bandes amides I situées à 1680 et à 1650 cm^{-1}.

Cette caractéristique confirme la similitude de cette molécule avec le motif élémentaire porté par le polymère et permet d'attribuer à ce dernier une structure principalement de type polyamide :



Cette structure est l'aboutissement d'un processus de polymérisation anionique impliquant un transfert d'hydrogène.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) B. SÉBILLE, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1194.
(2) E. MULLER, K. DINGES et W. GRAULICH, *Die makromoleculare chemie*, 57, 1962, p. 27.
(3) FARBEN BAYER AKTIENGESELLCHAFT, Brevet britannique n° 960.742.

(Laboratoire de Chimie macromoléculaire associé au C. N. R. S., École supérieure de Physique et Chimie industrielles de la Ville de Paris, 10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)

CRISTALLOCHIMIE. — *Mise en évidence et caractérisation d'un oxalate acide de baryum* $3BaC_2O_4, H_2C_2O_4, 3H_2O$. Note (*) de Mlles **Chantal Huard**, **Yvette Favre-Brun**, M. **Gilles Bertrand** et Mme **Aline Thrierr-Sorel**, présentée par M. Georges Champetier.

Après avoir mis au point une méthode de préparation de l'oxalate acide de baryum $3BaC_2O_4, H_2C_2O_4, 3H_2O$, déjà signalé par G. Bruhns ([3]), les auteurs ont effectué l'étude morphologique et radiocristallographique de ce sel. Il cristallise dans le système triclinique et ses paramètres sont les suivants :

$a = 9,071$ Å, $b = 8,730$ Å, $c = 6,457$ Å;
$\alpha = 76°18'$, $\beta = 84°56'$, $\gamma = 102°50'$;
$V = 479$ Å^3, $Z = 1$, $d = 2,825$.

Ce travail se situe dans le cadre de l'étude des relations entre le mécanisme de décomposition et les caractéristiques structurales des oxalates hydratés du type $x BaC_2O_4, H_2C_2O_4, y H_2O$.

Deux d'entre eux ont été étudiés précédemment : $BaC_2O_4, H_2C_2O_4, 2H_2O$ ([1]) et $2BaC_2O_4, H_2C_2O_4, 2H_2O$ ([2]). Les cristaux d'un troisième oxalate de cette série répondant à la formule $3BaC_2O_4, H_2C_2O_4, 3H_2O$ ont été préparés et leur étude fait l'objet de cette publication.

L'existence de ce sel a déjà été signalée par G. Bruhns ([3]) mais le mode de préparation indiqué par cet auteur conduit à des mélanges et, de plus il n'est pas reproductible.

Nous-mêmes, l'avons mis en évidence au cours de l'étude de l'évolution dans l'eau de l'oxalate $BaC_2O_4, H_2C_2O_4, 2H_2O$. Il apparaît dans la zone des pH comprise entre 1,8 et 2, mais il est alors toujours mélangé à d'autres oxalates tels que le dihydrate $BaC_2O_4, 2H_2O$, et le monohydrate BaC_2O_4, H_2O. De plus, ce mode de préparation ne fournit que des microcristaux difficiles à isoler.

Afin d'obtenir des échantillons utilisables en radiocristallographie, nous avons mis au point une méthode de préparation par diffusion lente. Celle-ci consiste à verser dans une éprouvette 500 cm^3 de solution d'ions Ba^{++}, obtenue par dissolution de 25 g de $BaCl_2, 2H_2O$ dans l'eau acidifiée par 0,6 cm^3 d'une solution concentrée de chlorure d'hydrogène, et à amener très lentement à son contact 200 cm^3 de solution d'ions $C_2O_4^{=}$ à 10 g d'acide oxalique par litre.

L'ensemble est ensuite abandonné à la température ambiante, et au bout de quelques heures, apparaissent de beaux cristaux, parfaitement transparents, en forme de losanges.

TABLEAU I.

I.	$d_{obs.}$	$h\ k\ l.$	$d_{calc.}$
mf	8,7504	1 0 0	8,7460
mf	6,2013	0 0 1	6,2037
f	5,7228	0 1 1	5,7303
f	5,4599	1 0 1	5,4575
mF	4,8780	$\bar{1}$ 1 1	4,8786
mF	4,7160	1 1 1	4,7120
F	4,4277	0 $\bar{1}$ 1	4,4201
mF	4,3708	2 0 0	4,3730
mf	4,1352	$\bar{1}$ 2 0	4,1371
mf	4,1068	0 2 0	4,1050
f	3,8518	2 0 1	3,8544
ff	3,8031	$\bar{1}$ 2 1	3,8024
ff	3,5657	2 $\bar{1}$ 1	3,5686
F	3,5378	$\bar{2}$ 1 1	3,5417
mf	3,4567	$\bar{2}$ 2 0	3,4574
F	3,4047	1 2 1	3,4065
		1 2 0	3,4020
f	3,0711	1 0 2	3,0708
		0 $\bar{2}$ 1	3,0706
f	3,0557	1 1 2	3,0550
f	2,9472	$\bar{1}$ 1 2	2,9478
f	2,8913	2 $\bar{2}$ 1	2,8939
f	2,8141	$\bar{1}$ 3 1	2,8174
mf	2,7927	$\bar{1}$ 0 2	2,7954
		0 3 1	2,7906
		$\bar{2}$ $\bar{1}$ 1	2,7904
f	2,7525	$\bar{1}$ 2 2	2,7538
		3 $\bar{1}$ 1	2,7586
mf	2,6788	0 $\bar{1}$ 2	2,6774
		2 2 0	2,6763
ff	2,6557	2 1 2	2,6501
ff	2,6405	$\bar{3}$ 1 1	2,6391
		$\bar{2}$ 3 0	2,6366
mf	2,5299	2 $\bar{1}$ 2	2,5329
		$\bar{3}$ 2 1	2,5259
ff	2,3888	0 3 2	2,3886
ff	2,3676	$\bar{1}$ 3 2	2,3681
		$\bar{2}$ 0 2	2,3692
f	2,2922	2 $\bar{3}$ 1	2,2944
		0 $\bar{3}$ 1	2,2905
mf	2,2349	$\bar{3}$ 3 1	2,2385
mf	2,2191	3 $\bar{1}$ 2	2,2179

Différents dosages chimiques (gravimétrie du baryum et thermogravimétrie) ont permis de retrouver la formule établie par G. Bruhns.

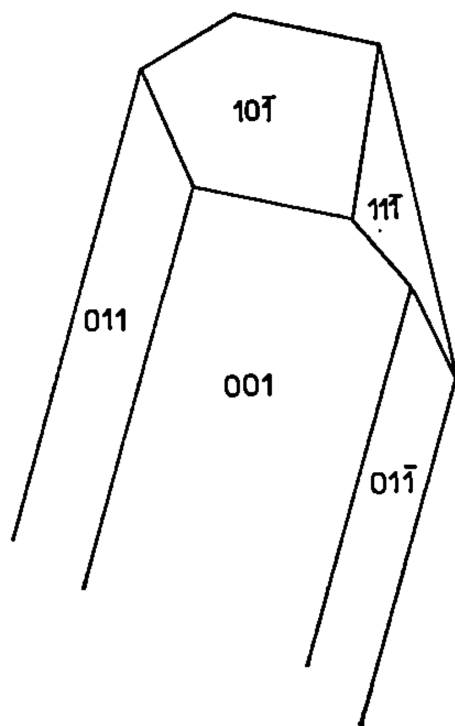
La détermination de la maille élémentaire de ces monocristaux fut effectuée par les méthodes du cristal tournant et de Weissenberg (rayon-

nement K_α du cuivre, $\lambda = 1{,}5405$ Å). Ce sel cristallise dans le système triclinique. Parmi les différentes mailles élémentaires possibles, nous avons choisi la plus compacte. Les paramètres absolus mesurés sur les diagrammes sont les suivants :

$$a = 9{,}06 \text{ Å}, \quad b = 8{,}72 \text{ Å}, \quad c = 6{,}45 \text{ Å};$$
$$\alpha = 75^\circ 58', \quad \beta = 83^\circ 24', \quad \gamma = 103^\circ.$$

Le volume est $V = 474$ Å^3.

La densité mesurée par pycnométrie à 25°C est $d_m = 2{,}76$, ce qui correspond à l'existence d'un seul motif chimique par maille. La densité calculée est alors $d = 2{,}88$.



Les distances interréticulaires mesurées d'après un diagramme de poudre effectué à l'aide d'un double monochromateur, ont été indexées. La comparaison des valeurs observées et calculées nous a permis d'effectuer l'affinement des paramètres de la maille par la méthode des moindres carrés. Les nouveaux paramètres définis ainsi sont alors :

$$a = 9{,}071 \text{ Å}, \quad b = 8{,}730 \text{ Å}, \quad c = 6{,}457 \text{ Å};$$
$$\alpha = 76^\circ 18', \quad \beta = 84^\circ 56', \quad \gamma = 102^\circ 50';$$
$$V = 479 \text{ Å}^3, \quad Z = 1, \quad d = 2{,}825.$$

Dans le tableau I, figurent les valeurs des distances interréticulaires mesurées sur le diagramme de poudre (double monochromateur) et les valeurs calculées à partir des paramètres affinés.

Ce travail a été complété par une étude morphologique des cristaux, effectuée sur un goniomètre à deux cercles. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau II et la forme géométrique du cristal est représentée sur la figure.

TABLEAU II.

Angle des plans.	Mesuré.	Calculé.
0 0 1–0 1 1	42°24′	42°18′
0 0 1–0 1 $\bar{1}$	30 45	31 17
0 1 $\bar{1}$–0 1 1	106 50	106 24
0 0 1–1 0 $\bar{1}$	31 30	32 24
0 1 1–1 0 $\bar{1}$	56 23	57
0 1 $\bar{1}$–1 0 $\bar{1}$	37 48	38 26
0 0 1–1 1 $\bar{1}$	39 46	40 36
0 1 1–1 1 $\bar{1}$	76 56	77 35
0 1 $\bar{1}$–1 1 $\bar{1}$	23 9	23 37
1 0 $\bar{1}$–1 1 $\bar{1}$	24 13	24 27

La détermination de la structure de ce sel et son étude thermodynamique feront l'objet d'une publication ultérieure.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) A. THRIERR-SOREL et J. C. MUTIN, *Bull. Soc. franç. Minér.*, 91, 1968, p. 210-211.
(2) J. C. MUTIN, C. HUARD et A. THRIERR-SOREL, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1783.
(3) G. BRUHNS, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 95, 1916, p. 194.

(*Laboratoire de Recherches sur la Réactivité des Solides, associé au C. N. R. S., Faculté des Sciences, boulevard Gabriel,* 21-*Dijon, Côte-d'Or.*)

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude cristallographique des composés à action œstrogène ; structure cristalline du système : diéthylstilbœstrol, eau, méthanol.* Note (*) de MM. **Bernard Busetta** et **Michel Hospital**, présentée par M. Jean Wyart.

Le diéthylstilbœstrol cristallise par sublimation dans le système orthorhombique P*bca* et cette structure a déjà fait l'objet d'une Note précédente [1].

Dans une solution eau et méthanol, le diéthylstilbœstrol cristallise par lent refroidissement sous une forme différente. L'instabilité du cristal est telle que pour en réaliser l'analyse radiocristallographique, l'on doit placer celui-ci dans un capillaire de Lindeman en présence d'un peu de solution mère.

Le cristal ainsi obtenu appartient au système triclinique $(P\,\bar{1})$. Les paramètres cristallins sont les suivants :

$$a = 9{,}13\ \text{Å},\quad b = 13{,}30\ \text{Å},\quad c = 7{,}67\ \text{Å};$$
$$\alpha = 74°30',\quad \beta = 79°30',\quad \gamma = 100°30'.$$

Les intensités des 1230 taches de diffraction observées sont mesurées visuellement.

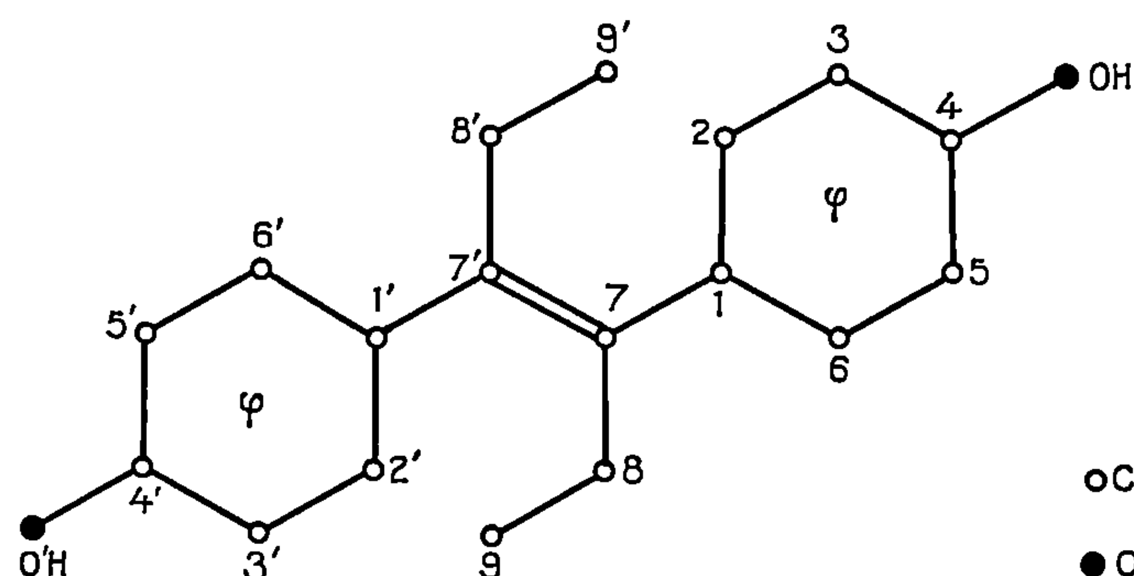


Fig. 1.

L'hypothèse de structure a été obtenue en étudiant les sections de la fonction de Patterson tridimensionnelle.

Des sections de densité électronique montrent la présence au sein de la maille de deux molécules supplémentaires : une molécule d'eau et une molécule de méthanol qui participent à la cohésion du cristal.

L'agitation thermique de ces molécules est si forte dans la direction Oz qu'elle perturbe l'affinement lorsqu'il n'en est pas tenu compte.

L'affinement tridimensionnel de la position des autres atomes affectés d'un coefficient d'agitation thermique isotrope permet d'obtenir un facteur résiduel R = 0,135.

A ce stade de l'affinement une fonction différence tridimensionnelle donne la possibilité de placer sans ambiguïté les atomes d'hydrogène qui ne sont pas engagés dans les ponts hydrogène.

TABLEAU.

		x.	y.	z.	β.
Cycle 1.	C(1)	0,236	0,171	0,054	1,8
	C(2)	0,357	0,210	—0,106	2,6
	C(3)	0,385	0,311	—0,241	3,3
	C(4)	0,281	0,369	—0,211	3,5
	C(5)	0,163	0,338	—0,060	3,3
	C(6)	0,141	0,236	—0,074	2,8
	O(1)	0,313	0,470	—0,352	5,2
	C(7)	0,209	0,068	0,202	1,7
	C(8)	0,202	0,072	0,395	2,1
	C(9)	0,355	0,135	0,412	3,3
Cycle 2.	C(1')	0,161	—0,127	0,308	1,6
	C(2')	0,268	—0,155	0,404	2,9
	C(3')	0,248	—0,255	0,538	3,1
	C(4')	0,108	—0,327	0,576	2,9
	C(5')	—0,001	—0,304	0,486	2,4
	C(6')	0,028	—0,205	0,350	2,1
	O(1')	0,088	—0,427	0,709	4,1
	C(7')	0,188	—0,023	0,160	1,7
	C(8')	0,180	—0,030	—0,027	1,8
	C(9')	0,312	—0,069	0,883	2,6
	W	0,419	0,445	0,219	8,0
	O(2)	0,187	0,538	0,196	8,0
	C(10)	0,248	0,630	0,087	8,0

Une comparaison même sommaire entre la molécule de diéthylstilbœstrol dans le cristal sublimé (groupe P *bca*) et dans le présent cristal montre des différences importantes.

Dans le cristal sublimé la molécule est centro-symétrique :

— les deux cycles phénoliques sont parallèles;

— les deux atomes d'oxygène ont les mêmes fonctions;

— l'angle dièdre du plan moyen de la chaîne aliphatique C (7), C (8), C (7'), C (8') et du plan d'un cycle est de 61°;

— les deux atomes de carbone terminaux des groupements éthyle sont situés de part et d'autre du plan moyen des quatre atomes de carbone centraux.

Dans le cristal présent, la molécule n'est pas centro-symétrique :

— les plans moyens des cycles phénoliques font entre eux un angle de 121°;

— les deux atomes d'oxygène phénolique ne sont plus identiques : liaisons intra et intermoléculaires différentes et agitations thermiques différentes;

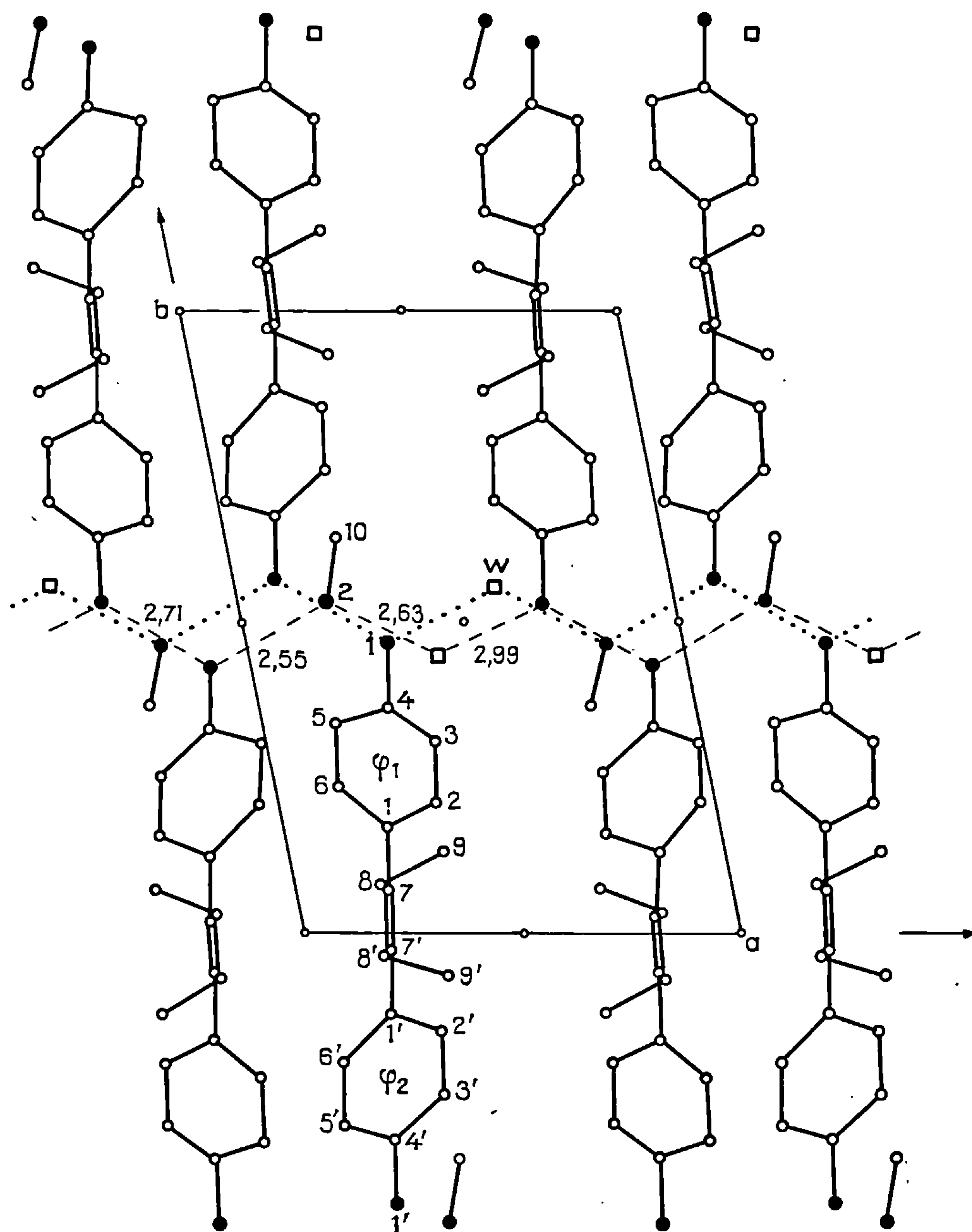


Fig. 2. — Projection de la structure sur le plan (x, y, O) et parallèlement à Oz.

— l'angle dièdre du plan moyen de la chaîne C (7), C (8), C (7'), C (8') et du plan du cycle 1 est de 58°; l'angle dièdre du plan moyen de la chaîne C (7), C (8), C (7'), C (8') et du plan du cycle 2 est de 63°;

— les deux atomes de carbone terminaux des groupements éthyle sont situés du même côté du plan des quatre atomes de carbone centraux.

Nous mesurons actuellement les intensités des taches de diffraction sur un diffractomètre automatique pour améliorer la précision de cette structure cristalline, et nous avons entrepris la détermination de la structure d'autres solvates de diéthylstilbœstrol.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) B. BUSETTA et M. HOSPITAL, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2011; I. E. SMILEY et M. G. ROSSMANN, *Chemical Communications*, 1969-D, p. 198.

(*Laboratoire de Cristallographie*
et de Minéralogie
associé au C. N. R. S.,
Faculté des Sciences de Bordeaux
351, *Cours de la Libération*,
33-*Talence, Gironde*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et étude des 11-tungstochromates.* Note (*)
de MM. **Pierre Souchay** et **Jean-Pierre Ciabrini**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'obtention d'hétéropolyanions se révèle assez délicate lorsque l'hétéroatome est de nature métallique. Nous précisons pour les tungstochromates, les conditions de préparation et le comportement de composés purs.

La préparation de 12-tungstochromates et certaines de leurs propriétés ont été décrites par Brown (1). Nos essais pour reproduire cette préparation ont été négatifs. Le travail que nous avons entrepris a permis d'obtenir un tungstochromate pur et d'étudier ses propriétés.

1. Préparation et analyse du 11-tungstochromate. — En opérant dans les conditions de Brown, mais en maintenant la température entre 50 et 70°C pendant plusieurs heures et sans procéder à l'extraction qu'il indique, nous avons isolé un sel de potassium avec un mauvais rendement (10 %). L'analyse de ce sel donne un rapport voisin de 11. Nous avons donc cherché à obtenir ce produit en modifiant les conditions opératoires.

Préparation. — Une solution obtenue en mélangeant 20 ml de $Cr(NO_3)_3$, 9 H_2O, 1 M et 245 ml de HCl, 1 M est ajoutée à 220 ml d'une solution 1 M de Na_2WO_4, 2 H_2O à 70°C environ. La solution est maintenue à reflux à 70°C pendant 20 h. Après refroidissement, la solution, de couleur vert émeraude, a un pH voisin de 6. L'addition de 40 g de KCl cristallisé permet de précipiter un sel de potassium avec un rendement de l'ordre de 60 %.

Analyse. — Le tungstène est dosé par gravimétrie après précipitation à la cinchonine, le chrome par colorimétrie après oxydation en chromate par l'eau oxygénée et le potassium par gravimétrie après précipitation par le tétraphénylborure de sodium. L'eau de cristallisation est évaluée par calcination du produit.

Plusieurs analyses ont donné des rapports W/Cr compris entre 10,75 et 11,30 et K/Cr voisins de 6, la quantité d'eau étant d'environ 30 H_2O par mole d'hétéropolyanion.

2. Titrage protométrique et formule. — L'acide est obtenu par passage d'une solution 10^{-2} M du sel de potassium sur résine amberlite I.R. 120/H/ANAL. Il ne peut être obtenu par extraction à l'éther car il est détruit en milieu très acide.

Le titrage instantané montre un point d'équivalence pour $6.OH^-/Cr^{3+}$ correspondant à la formation du sel (*fig.* 1, *a*). Lorsque l'équilibre est atteint (après environ un jour à 50°C), la courbe présente deux points d'équivalence (*fig.* 1, *b*) : le premier à $5{,}5.OH^-/Cr^{3-}$, le deuxième pour $22.OH^-/Cr^{3+}$ correspondant à la destruction du composé.

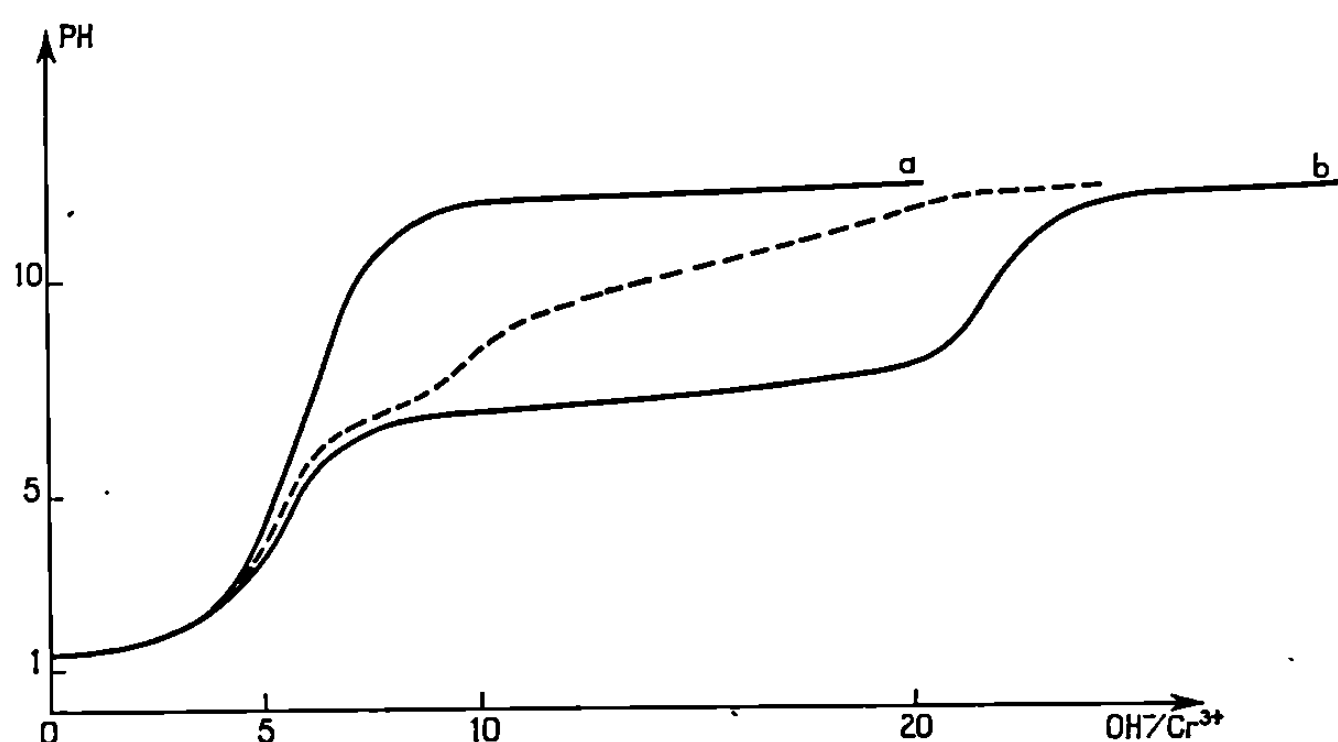


Fig. 1. — Titrage protométrique de l'acide 11-tungstochromique par NaOH.



Fig. 2.

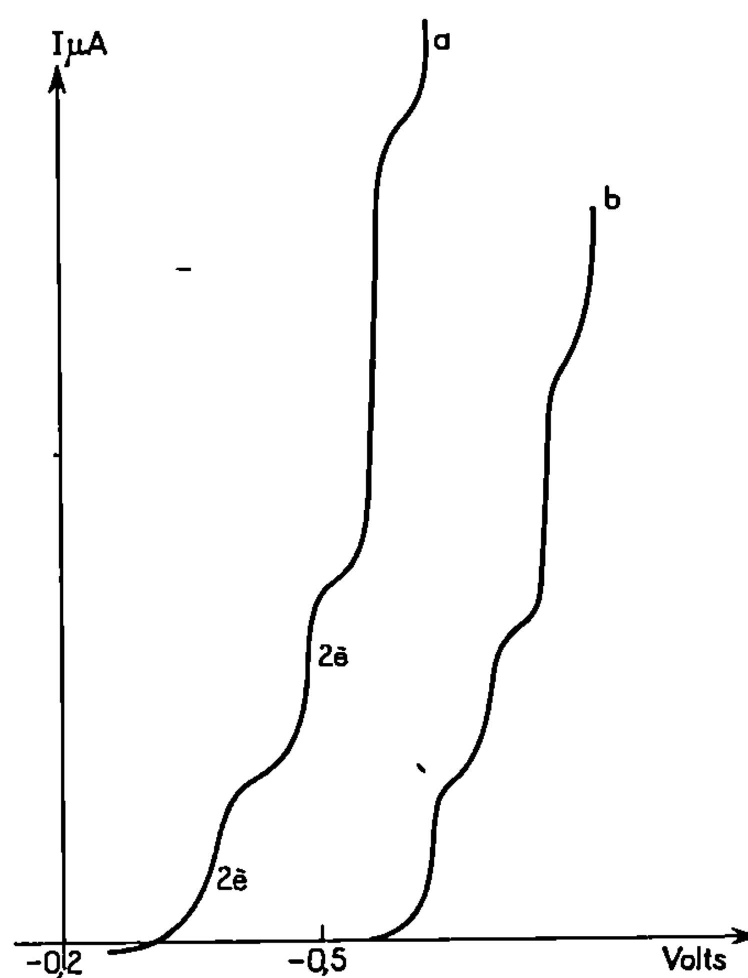


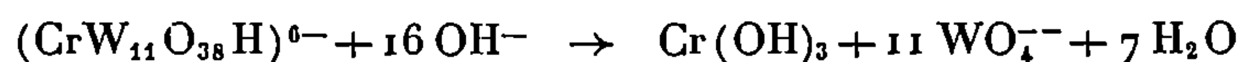
Fig. 3.

Fig. 2. — Spectre d'absorption du 11-tungstochromate.

Fig. 3. — Polarographie du 11-tungstochromate.
(a) métatungstate; (b) 11-tungstochromate.
pH 4,60.

Le fait que, sur la courbe à l'équilibre, la formation du sel n'apparaisse pas pour $6 \cdot OH^-/Cr^{3+}$ peut s'expliquer par une très faible destruction du composé autour du point d'équivalence, ce qui entraîne des variations importantes de pH dans cette zone, donc un déplacement apparent

du point d'équivalence. Ces courbes de titrage conduisent à attribuer à l'acide la formule $(CrW_{11}O_{38}H)H_6$, en accord avec l'analyse du sel qui indique 6 K. La destruction du sel s'écrit alors



$$(CrW_{11}O_{38}H)^{6-} + 16\,OH^- \rightarrow Cr(OH)_3 + 11\,WO_4^{--} + 7\,H_2O$$

onformément à la courbe à l'équilibre.

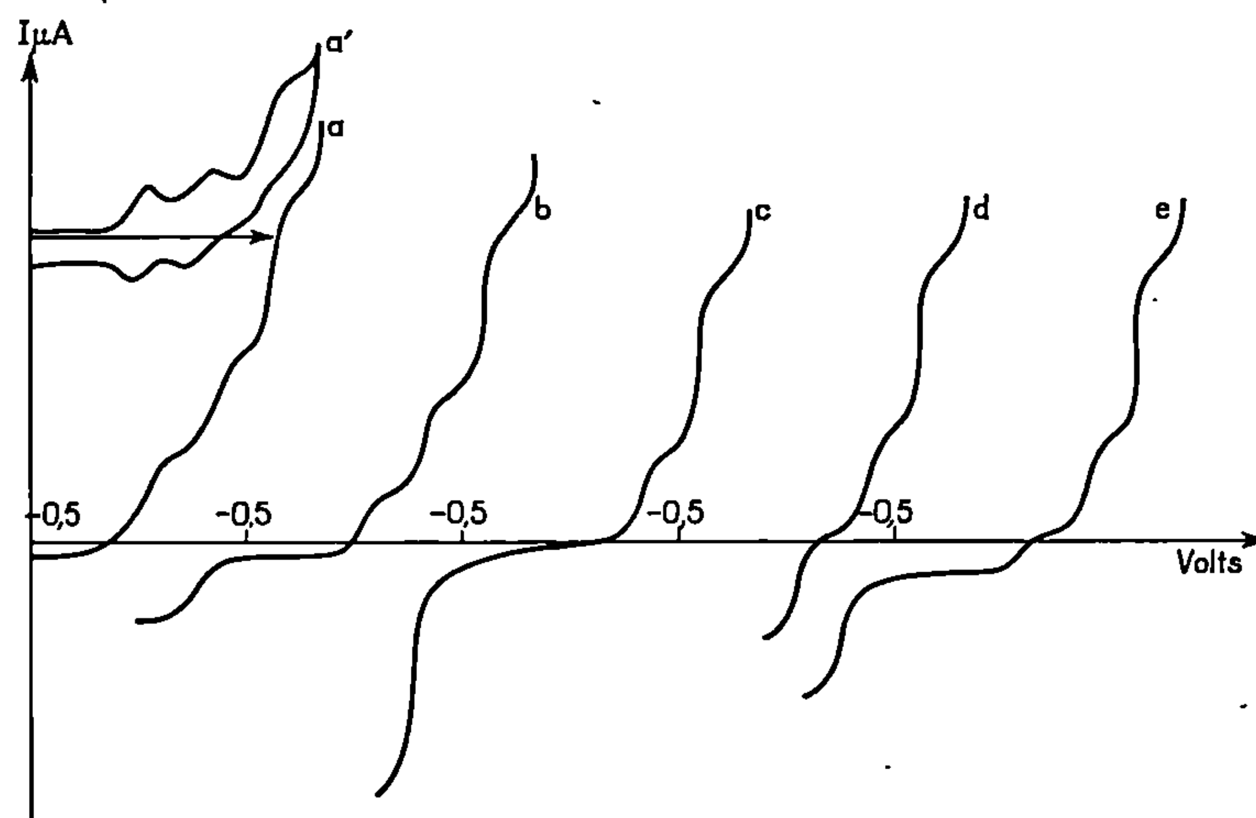


Fig. 4. — Réduction du 11-tungstochromate.

3. Spectre d'absorption et polarogramme du 11-tungstochromate. — Le spectre du 11-tungstochromate, étudié dans une large zône (230 à 700 mμ), montre que l'absorption décroît continuellement quand λ croît, dans l'ultraviolet. Le spectre présente par ailleurs un épaulement vers 400 mμ et un maximum caractéristique des sels de chrome vers 620 mμ (*fig.* 2). Aucun maximum d'absorption n'a été observé à 270 mμ contrairement à ce qui est signalé par Brown. Cela peut s'expliquer par le fait que, dans la préparation qu'il décrit, Brown a pu préparer et extraire une quantité importante de métatungstate dont la formation est probablement concurrente de celle du tungstochromate : le métatungstate présente en effet un maximum d'absorption à 270 mμ.

Le polarogramme du 11-tungstochromate présente trois vagues de réduction dont les $E_{1/2}$ en tampon acétique (pH 4,60) sont respectivement — 0,75, — 0,90 et — 1,20 V (*fig.* 3, *b*). Ces potentiels de demi-vague décroissent de façon continue quand le pH augmente; ainsi, le $E_{1/2}$ de la première vague passe de — 0,52 à — 0,87 V de pH 2 à 6,5. La comparaison de ce polarogramme avec celui du métatungstate dans le même milieu montre que les deux premières vagues correspondent à des stades successifs de réduction de 2 *e*. La troisième a une hauteur variable correspondant à 4 ou 6 *e* suivant le milieu.

Ce polarogramme est à rapprocher de ceux d'autres composés de la série II [11-tungstosilicate et phosphate [2] et 11-tungstoantimoniate [3]] avec lesquels il présente de grandes analogies.

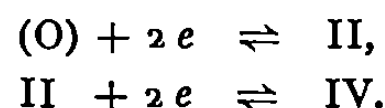
Les composés réduits seront notés par un chiffre romain égal au nombre d'électrons introduits dans l'hétéropolyanion. De la même manière, les deux premières vagues polarographiques seront notées : vagues (O)-II et II-IV.

4. Réduction du 11-tungstochromate. — Le 11-tungstochromate est réduit par électrolyse à pH 4,5 et à un potentiel contrôlé à — 0,80 V [palier de la vague (O)-II]. La couleur de la solution, bleue pendant la plus grande partie de l'électrolyse, est finalement brune. Le potentiel de la solution reste fixe et voisin de — 0,74 V pendant toute l'électrolyse et l'intensité du courant s'annule pratiquement après passage de 6 F/mole.

L'évolution du polarogramme est reproduite sur la figure 4 : la hauteur de la vague (O)-II diminue progressivement tandis qu'apparaît une vague anodique de $E_{1/2}$ voisin de — 0,35 V (*fig.* 4, *b*). Pour 6 *e* introduits par hétéropolyanion, la vague (O)-II initiale est disparue et la hauteur de la vague anodique correspond à 6 *e* (*fig.* 4, *c*). Les deux autres vagues catodiques initiales ne subissent pas de modification apparente.

L'ensemble de ces résultats indique la réduction directe du composé non réduit (O) en un composé réduit à 6 *e*.

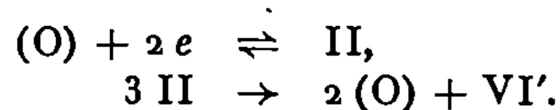
La figure 4, *a'* représente le polarogramme oscillographique de (O) pour une zone de balayage allant de — 0,5 à — 1,20 V à une vitesse de IV s^{-1} : elle montre que les vagues (O)-II et II-IV sont réversibles, ce qui prouve la rapidité des systèmes



$$(O) + 2e \rightleftharpoons II,$$
$$II + 2e \rightleftharpoons IV.$$

Bien que II ne puisse être obtenu en milieu aqueux, même à 0°C, il peut être préparé à — 10°C en milieu eau-diméthylformamide (100 ml HCl 1 M + 20 ml LiCl 5 M + 80 ml DMF). Remis en milieu aqueux à température ordinaire, il évolue rapidement en donnant le composé réduit à 6 *e* obtenu précédemment que nous appellerons VI', et le composé non réduit (O) (*fig.* 4, *d* et 4, *e*).

Le mécanisme de la réduction à température ordinaire est donc le suivant : réduction électrochimique réversible de (O) en II suivie de la transformation irréversible de II en VI' et (O) :



$$(O) + 2e \rightleftharpoons II,$$
$$3\,II \rightarrow 2\,(O) + VI'.$$

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) D. H. Brown, *J. Chem. Soc.*, 1962, p. 3322.
(2) P. Souchay et A. Teze, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 804.
(3) Travail en cours au laboratoire.

(*Laboratoire de Chimie IV*,
Faculté des Sciences de Paris,
8, *rue Cuvier*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Spectre infrarouge et présence de fer trivalent tétracoordiné dans la structure du protoxyde de fer* $Fe_{1-x}O$ (*Wüstite*) Note (*)

de M. **Pierre Tarte**, Mlle **Jacqueline Preudhomme**, MM. **François Jeannot** et **Omer Evrard**, présentée par M. Georges Chaudron.

La spectrométrie infrarouge apporte une confirmation directe de l'hypothèse suivant laquelle le fer trivalent occupe des lacunes tétraédriques dans la structure du protoxyde de fer non stœchiométrique.

Il est maintenant bien établi que le protoxyde de fer $Fe_{1-x}O$ est un oxyde déficient en fer. Ce type de composition implique la présence, d'une part de lacunes cationiques, et d'autre part d'ions ferriques, et le problème s'est posé de connaître quelle était la distribution des uns et des autres dans le réseau cristallin.

Sur la base d'une étude par diffraction des neutrons, Roth ([1]) a proposé un modèle de structure où les ions ferriques occupent des sites tétraédriques interstitiels fréquemment associés à des lacunes octaédriques. L'association lacune octaédrique-cation tétraédrique est similaire à certains éléments de la structure de la magnétite Fe_3O_4. Il importe cependant de noter que la technique utilisée ne permet pas de connaître l'état de valence des cations occupant les lacunes tétraédriques : il n'existe donc pas de preuve irrécusable que ces lacunes sont effectivement occupées par des ions ferriques (et non des ions ferreux), bien que plusieurs arguments soient en faveur de la première hypothèse.

Nous avons repris ce problème par l'étude du spectre infrarouge d'une série d'échantillons d'oxyde $Fe_{1-x}O$, correspondant à différentes valeurs de x (x compris entre 0,060 et 0,109).

Trois spectres représentatifs des résultats obtenus sont reproduits dans la figure 1 *a*. Ils sont caractérisés par la présence de deux bandes d'absorption, l'une très intense, centrée vers 400 cm^{-1}, l'autre beaucoup plus faible, centrée vers 590 cm^{-1}.

La bande intense correspond à la fréquence fondamentale caractéristique des réseaux du type NaCl (translation réciproque du réseau des cations vis-à-vis du réseau des anions). Nous noterons simplement que cette bande devient de plus en plus diffuse au fur et à mesure que l'on s'écarte de la composition stœchiométrique. Cet élargissement s'interprète par l'apparition d'un nombre croissant de lacunes réparties plus ou moins statistiquement dans le réseau. Par contre, l'interprétation de la bande

faible centrée vers 590 cm^{-1} n'est pas immédiate. Les arguments suivants sont à prendre en considération :

1° L'intensité de cette bande est d'autant plus forte que l'écart à la stœchiométrie est plus grand, donc que le réseau contient un nombre plus grand de lacunes et, par conséquent, d'ions ferriques.

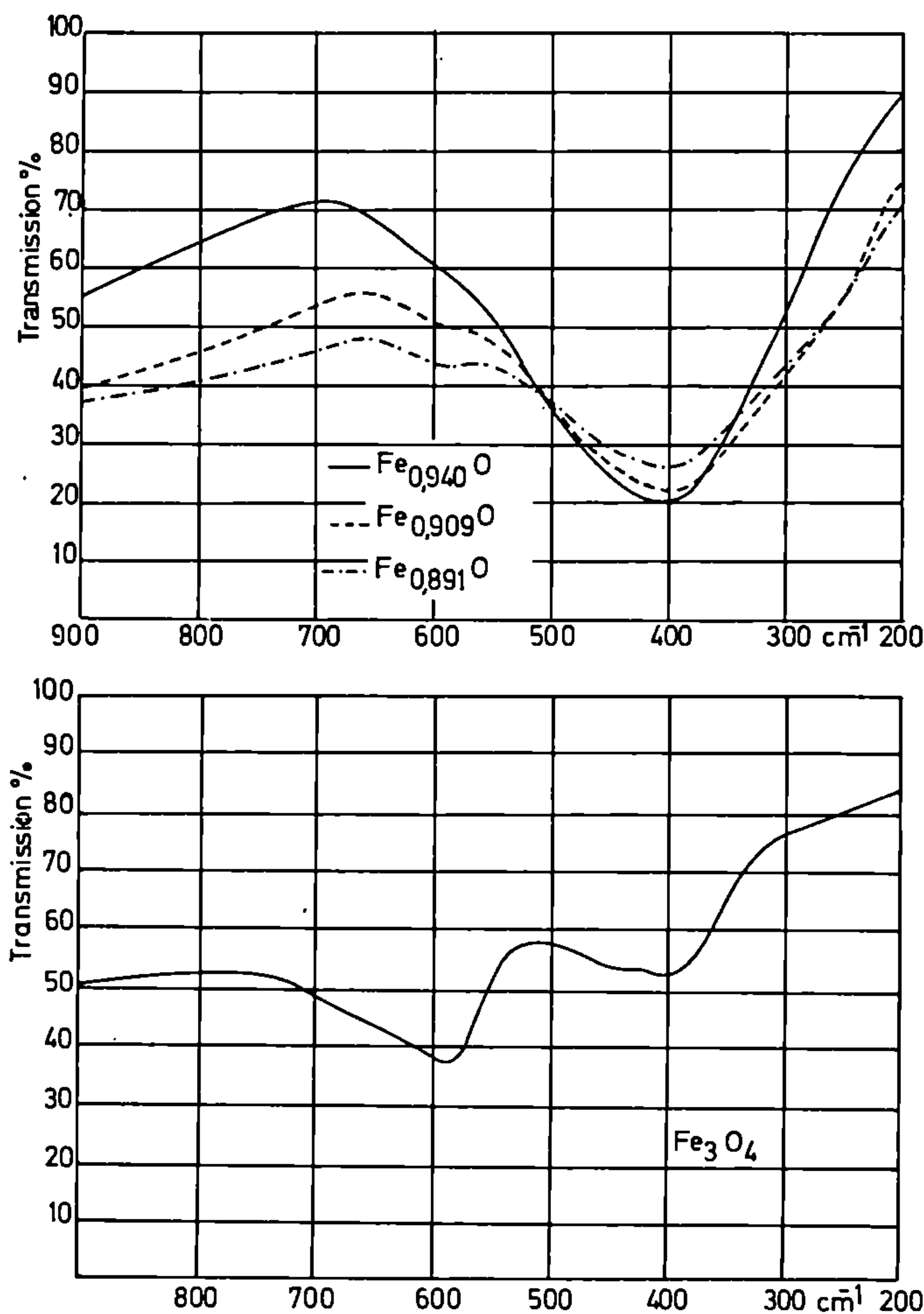


Fig. 1*a*. — Spectre infrarouge de la wüstite $Fe_{1-x}O$ en fonction de l'écart à la stœchiométrie.

Fig. 1*b*. — Spectre infrarouge de la magnétite Fe_3O_4.

2° Pour toute une série de composés oxygénés du fer, nous avons déterminé quelles sont les fréquences d'absorption caractéristiques des groupes coordonnés FeO_n, en fonction du nombre de coordination n et de l'état de valence du fer (2). Il ressort de ces données expérimentales que, lorsqu'il s'agit de composés *ferreux*, les fréquences d'absorption des groupes FeO_n restent toujours inférieures à 500 cm^{-1}.

En ce qui concerne les composés ferriques, la fréquence observée de 590 cm^{-1} est trop élevée pour être attribuable à des groupes octaé-

driques FeO_6. Mais cette fréquence correspond parfaitement au domaine d'absorption caractéristique des groupes tétraédriques FeO_4. Il est donc logique d'attribuer la bande 590 cm^{-1} à des groupes tétraédriques $Fe^{III}O_4$.

Cette attribution est en parfait accord avec le fait que l'intensité de la bande considérée augmente avec la teneur en ions ferriques de l'échantillon.

3° Une bande intense se manifeste à une fréquence pratiquement identique (585 cm^{-1}) dans le spectre infrarouge de la magnétite (*fig.* 1 *b*).

Une discussion détaillée de l'attribution de cette bande ne peut trouver place ici; nous nous bornerons à signaler que cette fréquence doit être attribuée, au moins en partie, à une vibration des groupes tétraédriques $Fe^{III}O_4$.

La concordance quasi parfaite des fréquences observées, non seulement confirme l'attribution de la bande 590 cm^{-1} du protoxyde à des groupes $Fe^{III}O_4$, mais également suggère que l'environnement structural de ces groupes y est similaire à celui de la magnétite. Cette conclusion rejoint celle de Roth [1] signalée au début de la présente Note.

Nous pouvons donc considérer que la spectrométrie infrarouge apporte une confirmation directe de l'hypothèse suivant laquelle le fer trivalent occupe des lacunes tétraédriques dans la structure protoxyde.

Il est plausible que ces groupes tétraédriques $Fe^{III}O_4$ constituent l'amorce des noyaux de magnétite qui se forment lors de la décomposition progressive de l'oxyde ferreux.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) W. L. Roth, 13, 1960, p. 140.
(2) P. Tarte, *Mém. Acad. Roy. Belg.*, 35, 1965, 4*a* et 4*b*.

(*Université de Liège, Institut de Chimie,
Sart-Tilman par Liège* 1,
Belgique
et *Université de Nancy,
Laboratoire de Métallurgie et Chimie du Solide,
associé au C. N. R. S.,
Service de Chimie minérale,*
1, *rue Grandville,*
54-*Nancy, Meurthe-et-Moselle.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Evolution thermique d'orthophosphates acides doubles de fer trivalent et de sodium.* Note (*) de MM. **Jean-Pierre Gamondès, Ferdinand d'Yvoire** et **André Boullé**, présentée par M. Georges Chaudron.

Étude de l'évolution thermique d'orthophosphates acides de fer et de sodium. Mise en évidence dans tous les cas : 1° d'une phase amorphe où sont présents des anions mono- et polyphosphoriques; 2° d'un diphosphate $NaFeP_2O_7$ cristallisé sous deux formes, I et II. On donne les distances réticulaires des composés nouveaux : $NaFeH_2(PO_4)_2$, $NaFeP_2O_7$-I et -II.

Dans une Note précédente ([1]) nous avons décrit un ensemble d'orthophosphates doubles de fer et de sodium obtenus par neutralisation partielle par la soude de solutions de H_3PO_4 contenant de faibles quantités de fer trivalent. L'évolution thermique de quatre de ces composés — les phosphates acides A, B, C, D (*voir* tableau I) — a été suivie par A. T. G., A. T. D., analyse radiocristallographique, chromatographie en couche mince, et examens au microscope. Elle est relativement simple dans le cas du phosphate C, $NaFeH_2(PO_4)_2.0{,}5H_2O$, pour lequel on note (voir *fig.* 1 et tableau I) :

1° la perte de l'eau de cristallisation, qui conduit au sel $NaFeH_2(PO_4)_2$ auparavant non isolé;

2° la décomposition de ce dernier qui donne un diphosphate $NaFeP_2O_7$-I et un peu de phase amorphe;

3° le changement de structure $NaFeP_2O_7\text{-I} \rightarrow NaFeP_2O_7\text{-II}$ aux environs de 750°C.

Pour les phosphates A, B, et D (voir *fig.* 2 et tableau I) les principales observations sont les suivantes :

1° l'allure des courbes d'A. T. G. (loi de chauffe : 300°C/h; prises d'essais 200 à 500 mg) ne permet pas, contrairement au cas du composé C, de distinguer l'eau de cristallisation et l'eau de constitution telles qu'elles apparaissent dans les formules. Toutefois le départ de l'eau se fait en deux étapes, l'une rapide, l'autre plus lente; la perte de masse est terminée à des températures comprises entre 500 et 700°C;

2° une phase amorphe se forme toujours au cours de la première étape. Elle existe seule durant la seconde étape pour les phosphates B et D; par contre, lorsqu'elle provient du phosphate A, les diagrammes X de poudres présentent quelques raies faibles attribuables au diphosphate $NaFeP_2O_7$-II. Dans tous les cas, la phase amorphe contient les anions ortho-, di- et triphosphoriques et des anions plus condensés; la condensation augmente au fur et à mesure que la composition varie par suite du départ d'eau.

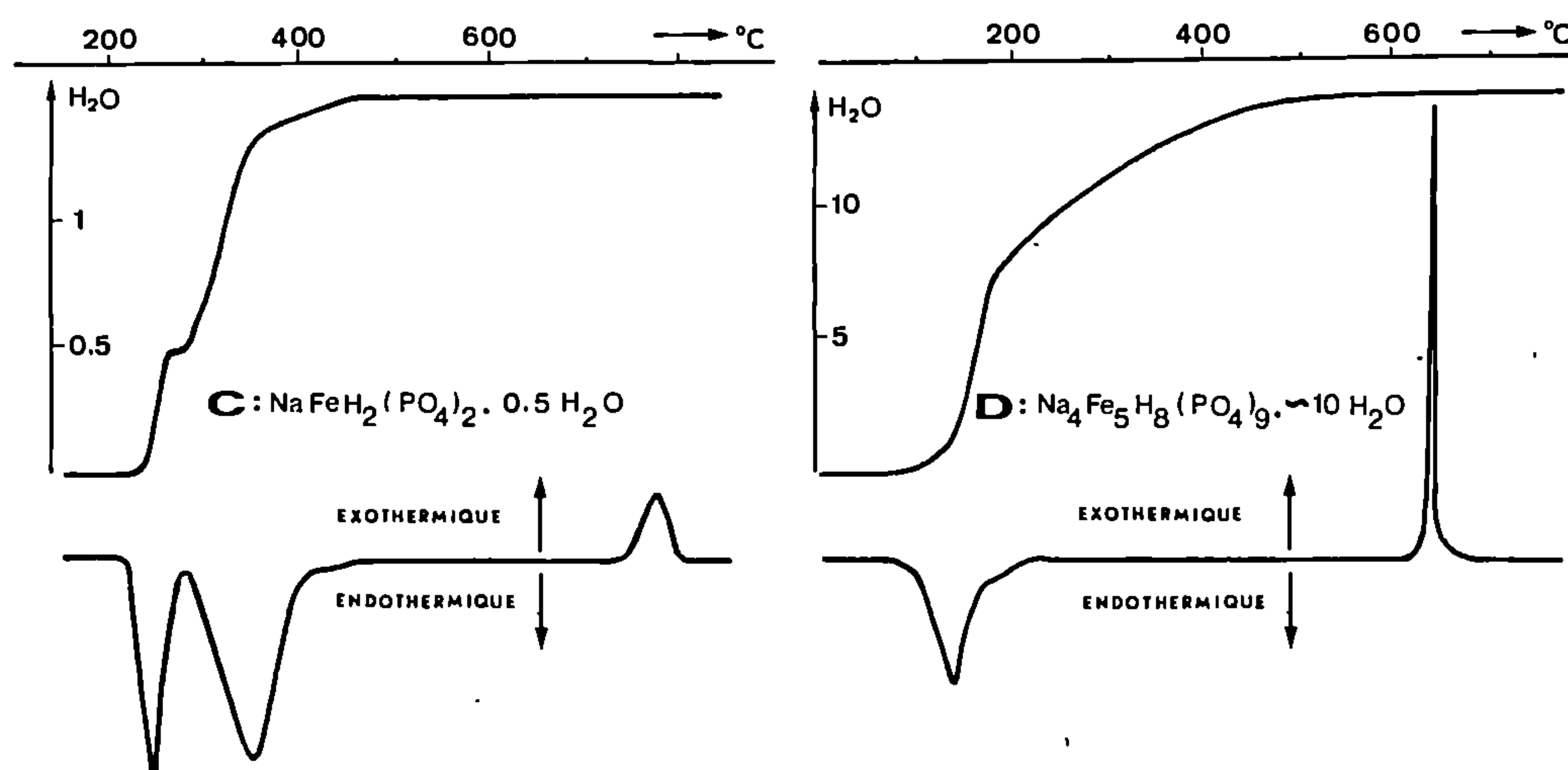


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1 et 2. — Courbes d'A. T. G. et d'A. T. D. des composés C et D.

TABLEAU I.

Phases observées au cours de la thermolyse des phosphates A, B, C et D.

(A) $NaFeH_5(PO_4)_3 . H_2O$
— $\sim 2\,H_2O$ ↓ 150-270°C
phase amorphe
+ traces de $NaFeP_2O_7$-II
— 1,5 H_2O ↓ 270-700°C (cristallisation progressive)
$NaFeP_2O_7$-II + $Fe(PO_3)_3$-C
(+ liquide ?)

(B) $Na_2FeH_4(PO_4)_3 . 3\,H_2O$
— 2,5 H_2O ↓ 60-160°C
phase amorphe hydratée
— 2,5 H_2O ↓ 160-530°C
phase amorphe anhydre
↓ 540°C
$NaFeP_2O_7$-II + $Na_3P_3O_9$
↓ 625°C
$NaFeP_2O_7$-II + liquide

(C) $NaFeH_2(PO_4)_2 . 0,5\,H_2O$
↓ 220-250°C
$NaFeH_2(PO_4)_2$
↓ 260-350°C
$NaFeP_2O_7$-I
+ un peu de phase amorphe
↓ 750°C
$NaFeP_2O_7$-II
(fusion vers 1000°C)

(D) $Na_4Fe_5H_8(PO_4)_9 . \sim 10\,H_2O$
— $\sim 7\,H_2O$ ↓ 60-180°C
phase amorphe hydratée
— $\sim 7\,H_2O$ ↓ 180-600°C
phase amorphe anhydre
↓ 650°C
$NaFeP_2O_7$-II
+ $FePO_4$-quartz

Nous rencontrons donc un nouvel exemple de formation — dans des domaines étendus de température — de phases amorphes caractérisées par la présence d'anions phosphoriques dont la répartition varie avec la composition de la phase. Il s'agit d'un phènomène observé fréquemment lors de la pyrolyse de phosphates appartenant à différentes familles : phosphates acides ou neutres, hydratés ou anhydres, phosphates ammoniaco-métalliques, etc.;

TABLEAU II.

$NaFeH_2(PO_4)_2$.		$NaFeP_2O_7$-I.		$NaFeP_2O_7$-II.	
d(Å).	*i.*	*d*(Å).	*i.*	*d*(Å).	*i.*
6,11	tf	6,68	ttf	6,80	f
5,97	F	5,59	tF	5,90	tf
5,47	tF	5,24	mF	5,14	tF
4,99	ttf	5,02	f	4,58	mf
4,32	f	4,19	mf	3,996	m
4,23	tf	4,01	f	3,963	tf
4,03	mf	3,823	ttF	3,872	mF
3,787	tf	3,65	ttf	3,61	ttf
3,711	tf (*)	3,56	tf	3,411	mf
3,178	ttf	3,298	mF	3,396	m
3,146	tf	3,087	m	3,367	tf
3,045	tF	3,062	tf	3,210	tf
3,024	ttF	2,993	F	3,120	tF
2,953	mF	2,935	m	3,098	F
2,837	ttf	2,886	F	2,985	tf
2,726	mf	2,811	mF	2,972	f
2,708	mF	2,791	f	2,951	ttF
2,600	mf	2,655	ttf	2,769	f
		2,600	mf	2,572	f
		2,508	mF	2,561	m

(*) Raie large.

3° la cristallisation des phases amorphes intervient vers la fin de la déshydratation sauf pour le composé A pour lequel elle est progressive. Elle se traduit sur les courbes d'A. T. D. par un pic exothermique et sur les diagrammes X par l'apparition de raies révélant la présence de mélanges. Ceux-ci sont formés du diphosphate $NaFeP_2O_7$-II et d'un autre composé dont la nature dépend de la composition globale du mélange :

— $Fe(PO_3)_3$ polyphosphate en chaîne, à partir de A;
— $Na_3P_3O_9$ trimétaphosphate, à partir de B;
— $FePO_4$-quartz, à partir de D.

Les recherches poursuivies par deux d'entre nous et P. Rémy [(2), (3)] sur les triphosphates $M^I_2M^{III}P_3O_{10}$ $n H_2O$, $M^I = $ Na, K, $M^{III} = $ Al, Fe, Cr (obtenus par échange d'ions à partir des triphosphates acides $H_2M^{III}P_3O_{10}nH_2O$) ont montré que leur pyrolyse conduit à des mélanges contenant des diphosphates tels que : $KAlP_2O_7$ et $KCrP_2O_7$, isotypes de $NaFeP_2O_7$-I, et $NaCrP_2O_7$ isotype de $NaFeP_2O_7$-II. D'une façon générale les diphosphates $M^IM^{III}P_2O_7$ apparaissent au terme de l'évolution thermique de nombreux orthophosphates acides $M^I_xM^{III}_yH_z(PO_4)_m.nH_2O$ et des triphosphates $M^I_2M^{III}P_3O_{10}.nH_2O$; ils semblent occuper un large domaine dans les diagrammes de phases M^I_2O-$M^{III}_2O_3$-P_2O_5.

On trouvera au tableau II la liste des premières distances réticulaires (chambre Seemann-Bohlin, radiation CoK_α).

Nous signalons que la fiche A. S. T. M. n° 7-154 ne doit plus, à la suite de ces résultats, être attribuée à $Na_3FeP_3O_{10}$ mais à $NaFeP_2O_7$-II.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) J. P. GAMONDÈS, F. D'YVOIRE et A. L. BOULLÉ, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 1697.

(2) P. RÉMY et A. L. BOULLÉ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° spécial, 1968, p. 1838.

(3) F. D'YVOIRE, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1962, p. 1224-1236.

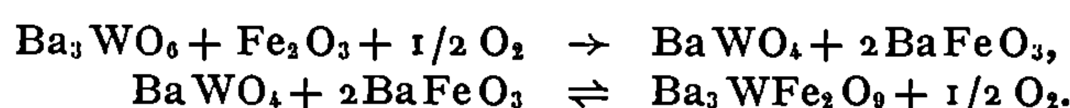
(*Laboratoire de Chimie*
de l'École des Mines,
associé au C. N. R. S.,
60, *boulevard Saint-Michel,* 75-*Paris,* 6e.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Préparation et caractères cristallographiques de l'oxyde mixte* $Ba_3Fe_2WO_9$. Note (*) de MM. **François Sévêque**, **Pierre Delamoye**, **Paul Poix** et **André Michel**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'oxyde mixte $Ba_3WFe_2O_9$ est isomorphe de la forme hexagonale de $BaTiO_3$, il présente un ordre entre W et Fe sur les positions $4f$ et $2a$. Des valeurs sont proposées pour les paramètres de position des différents atomes.

Lors d'une étude générale des oxydes mixtes de formule $Ba_3^{II}Fe^{III}Me^{VI}O_9$ nous avons préparé le composé $Ba_3Fe_2WO_9$, déjà signalé par Blass [1], mais dont aucune étude cristallographique détaillée n'a jamais été faite.

La méthode générale de préparation employée pour $Ba_3Fe_2UO_9$ [[2], [3]], à savoir le recuit à l'air vers 1200° des composés Fe_2O_3 et $Ba_3Me^{VI}O_6$, pris en proportions stœchiométriques, ne peut être appliquée ici car nous avons constaté que dans un premier temps de la réaction, dès 800°C, il y a formation de $BaWO_4$ qu'il est impossible d'éliminer totalement par la suite. Nous avons préparé ce composé de la même façon que $Sr_3Fe_2WO_9$; le mécanisme de formation serait analogue, bien qu'il soit difficile de mettre en évidence $BaFeO_3$:



$$Ba_3WO_6 + Fe_2O_3 + 1/2\, O_2 \rightarrow BaWO_4 + 2BaFeO_3,$$
$$BaWO_4 + 2BaFeO_3 \rightleftharpoons Ba_3WFe_2O_9 + 1/2\, O_2.$$

Ce mécanisme semble devoir être retenu car après avoir porté le mélange $Ba_3WO_6 + Fe_2O_3$ à 1250°C sous vide secondaire pendant 48 h, en vue d'éviter une éventuelle oxydation, la phase obtenue est effectivement exempte d'impuretés, tout au moins dans la limite de sensibilité de la diffraction X; la pureté minimale de la phase est estimée à 99,5 %.

L'indexation du diagramme X de cette phase se fait sur la base d'une maille hexagonale du type $BaTiO_3$. La mesure des paramètres cristallins effectuée avec étalon interne de NaCl sur un diffractomètre « Philips » PW 1310/00 donne les valeurs suivantes :

$$a = 5{,}770 \pm 0{,}002, \qquad c = 14{,}140 \pm 0{,}015.$$

La reproductibilité de nos résultats a été vérifiée sur plusieurs échantillons issus de préparations différentes.

L'analogie du cliché de diffraction X de ce composé avec celui de la forme hexagonale de $BaTiO_3$, conduit à envisager le groupe d'espace P 6 3/*mmc*. En l'absence d'un monocristal, qui aurait permis de connaître directement tous les paramètres de position des atomes présents dans la maille, nous avons déterminé *a priori* les valeurs de ces paramètres, en

TABLEAU I.

Raies h, k, l.	I (répart. 1).	I (répart. 2).	I (répart. 3).	I (observé).
1 0 0	1318	702	165	155
0 0 4	34	7	264	242
1 1 4	17	72	641	688
2 1 3	731	1111	278	300
2 2 4	12	2	100	91

TABLEAU II.

Étude de $Ba_3WFe_2O_9$.

Plan hkl.	$\frac{1}{d^2}$ (calculé).	$\frac{1}{d^2}$ (mesuré).	I (calculé).	I (observé).
1 0 0	0,04005	0,04001	165	155
0 0 3	0,04503	0,04507	263	300
1 0 1	0,04505			
1 0 2	0,06006	0,06006	220	231
0 0 4	0,0800	0,0801	264	242
1 0 3	0,0851	0,0851	118	124
1 0 4	0,1201	0,1202	11 535	11.532
1 1 0	0,1201			
1 1 2	0,1402	0,1402	105	101
1 0 5	0,1651	–	–	–
1 1 3	0,1652	0,1650	938	1.029
2 0 1	0,1652	–	–	–
0 0 6	0,1801	0,1798	847	826
2 0 2	0,1802			
1 1 4	0,2002	0,2001	641	688
2 0 3	0,2052	0,2052	1 128	1 106
2 0 4	0,2402	0,2402	2 590	2 520
1 0 7	0,2852	–	–	–
2 0 5	0,2853	0,2858	1 577	1 552
2 1 1	0,2854	–	–	–
1 1 6	0,3003	0,2999	121	137
2 1 2	0,3004			
2 1 3	0,3254	0,3253	278	300
1 0 8	0,3602	0,3602	3 243	3 300
2 1 4	0,3604			
3 0 0	0,3605			
0 0 9	0,4052	0,4057	999	1 012
2 0 7	0,4053			
2 1 5	0,4054			
3 0 3	0,4055			
1 1 8	0,4403	0,4409	539	551
3 0 4	0,4405			
1 0 9	0,4453	0,4462	432	451
2 0 8	0,4804	0,4808	1 495	1 452
2 2 0	0,4806			
1 1 9	0,5254	0,5257	568	546
2 1 7	0,5255			
2 2 3	0,5256			
3 1 1	0,5257			
1.0 1 0	0,5403	0,5410	72	69
3 0 6	0,5406			
3 1 2	0,5407			
2 2 4	0,5607	0,5612	100	91
2 0 9	0,5654	0,5657	582	592
3 1 3	0,5657			

TABLEAU III.

Nature des atomes.	Positions de Wyckoff.	Valeur des paramètres.
Ba (1)	$2b$	–
Ba (2)	$4f$	$z = 0,096$
Fe (1)	$2a$	–
Fe (2)	$4f$	$z = 0,848$
W	$4f$	$z = 0,848$
O (1)	$6h$	$x = 0,510$
O (2)	$12k$	$x = 0,838$, $z = 0,076$

utilisant la méthode des distances caractéristiques ([4]). Cette manière de faire a été suggérée par le fait que le paramètre a, qui représente la distance Ba-O-Ba apparaît comme étant exactement le double de la distance $[Ba\text{-}O]_{12}$ ([4]).

D'autre part, alors que dans le cas de $BaTiO_3$, la position des atomes de titane est imposée, dans le cas de $Ba_3Fe_2WO_9$, plusieurs répartitions des atomes de fer et de tungstène entre les sites $2a$ et $4f$, peuvent être envisagés, à savoir :

Répartition 1 : $Ba_3[W][Fe_2]O_9$;
» 2 : $Ba_3[W_{2/3}Fe_{1/2}][W_{1/3}Fe_{5/3}]O_9$;
» 3 : $Ba_3[Fe][WFe]O_9$.

Le tableau I résume les calculs des intensités de raies effectués pour chaque hypothèse et permet la comparaison avec les intensités observées. Il est évident qu'il faut retenir la répartition (3).

Les calculs d'intensité, reportés dans le tableau II, ont été effectués à l'aide de l'ordinateur « Univac » 1108; nous avons fait varier les valeurs des paramètres de position autour des valeurs calculées, ce qui nous a permis de déterminer les valeurs les plus probables à leur attribuer. Le tableau III résume les résultats obtenus.

Des études sont actuellement en cours dans le but de déterminer les propriétés magnétiques de $Ba_3Fe_2WO_9$.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

([1]) G. BLASS, *Inorg. Nucl. Chem.*, 27, 1965, p. 993-1003.
([2]) R. WARD et A. W. SLEIGHT, *Inorg. Chem.*, 1, 1962, p. 790.
([3]) C. ROPARS, J. BERTHON, J. C. BERNIER et P. POIX, *Ann. Chim.*, 14, n° 1, 1966, p. 377-382.
([4]) P. POIX, *Bull Soc. franç. Céram.*, 72, juillet-septembre 1966, p. 3-13.

(*Laboratoire de Chimie minérale*,
Bâtiment 420,
Faculté des Sciences,
91-*Orsay*, *Essonne*.)

CHIMIE MINÉRALE. — *Apparition d'une phase métastable lors de la cristallisation de* KNO_3 *au sein de solutions sursaturées.* Note (*) de MM. **Jean Tuech** et **Henri Patin**, présentée par M. Georges Champetier.

L'étude calorimétrique de la cristallisation du nitrate de potassium au sein de solutions aqueuses sursaturées met parfois en évidence l'existence d'une phase métastable. Un calcul approché permet de déterminer l'ordre de grandeur de l'enthalpie de transition entre cette phase et la forme stable du nitrate de potassium.

Les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude calorimétrique de la cristallisation de KNO_3, à 25°C, au sein de solutions sursaturées de ce sel, nous ont permis d'établir [1], pour le domaine de concentration étudié, l'équation

$$\Delta H = -2,27 \log_{10} m + 7,52, \tag{1}$$

où ΔH (exprimé en kilocalories) représente l'enthalpie de dissolution d'une mole de KNO_3 dans la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une solution de molalité m.

Nous avons signalé que, pour des concentrations suffisantes, les thermogrammes mettent en évidence une décomposition du processus total en deux effets thermiques distincts [thermogramme de type III; figure 3 de la Note antérieure [1]]. Ce cas particulier constitue le sujet de la présente étude.

Analyse des résultats expérimentaux. — L'étude expérimentale conduit aux conclusions suivantes :

1° L'intervalle de temps séparant les deux effets thermiques est très variable et indépendant de la concentration des solutions étudiées.

2° A l'issue du premier effet thermique, le système est très instable. La moindre perturbation thermique ou mécanique provoque l'apparition immédiate du second pic. Cet état de chose nous a interdit toute étude directe de la phase apparue, et même toute observation visuelle de l'état du système.

3° Les deux phénomènes observés se produisent avec des vitesses très différentes : la cinétique du deuxième effet est beaucoup plus rapide que celle du premier.

4° Les deux effets thermiques sont de même signe (tous deux sont exothermiques). Ils ont, en outre, le même ordre de grandeur.

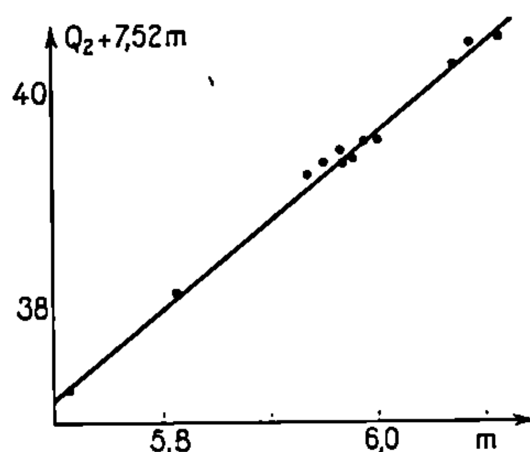
5° Si le premier effet thermique varie de façon notable avec la concentration des solutions (de 390 cal pour une solution de 57,779 g de KNO_3 dans 100 g d'eau, à 627 cal pour une solution de 61,850 g de KNO_3 dans 100 g d'eau), le second semble, par contre, relativement constant : les valeurs sont comprises entre 532 et 566 cal et, surtout, les faibles variations constatées semblent *a priori* indépendantes de la concentration.

INTERPRÉTATION DES RÉSULTATS. — Il y a tout lieu de supposer que le premier effet thermique corresponde à l'apparition d'une phase métastable dont la concentration de saturation, exprimée en molalité, est m_1. Le second effet thermique correspond alors, d'une part à la transformation de cette phase métastable en phase stable et, d'autre part, à la formation au sein de la solution surnageante de cristaux de cette même forme stable, jusqu'à ce que la molalité de la solution finale atteigne m_0 (concentration de saturation de la forme stable).

Le premier effet thermique peut alors être représenté par l'équation

$$Q_1 = m_1 \Delta H'_1 - m \Delta H'. \tag{2}$$

Dans cette expression, m est la molalité de la solution sursaturée initiale, $\Delta H'$ et $\Delta H'_1$ représentent les enthalpies de dissolution de la forme méta-



stable dans la quantité d'eau nécessaire pour que la molalité de la solution obtenue soit respectivement m et m_1 ; Q_1 représente la mesure du premier effet thermique rapporté à une solution dans 1000 g d'eau.

L'enthalpie molaire de dissolution de la phase métastable ne diffère de ΔH que par un terme constant représentant l'enthalpie de transition entre les deux formes de KNO_3. Elle est donc de la forme

$$\Delta H' = -2,27 \log_{10} m + a. \tag{3}$$

Dans cette expression $\Delta H'$ est exprimé en kcal.mole^{-1}.

La mesure directe de m_1 nous permettrait de calculer la valeur du coefficient a en utilisant les équations (2) et (3). Malheureusement, la grande instabilité du système nous empêche de prélever un échantillon de la solution surnageante à l'issue du premier pic.

En tenant compte des équations (2) et (3), le premier effet thermique peut être écrit sous la forme

$$Q_1 = 2,27 (m \log_{10} m - m_1 \log_{10} m_1) - a (m - m_1). \tag{4}$$

Le tracé de $[Q_1 - 2,27\, m \log_{10} m]$ en fonction de m nous a conduits à constater que, tout comme m_0, m_1 n'a pas une valeur constante, mais varie d'un essai à l'autre dans un petit domaine de valeurs. Ce tracé nous

fournit pour a une valeur de l'ordre de 8,20 kcal.mole^{-1}. La précision de ce résultat se trouve limitée par la difficulté d'obtenir un nombre suffisant de résultats expérimentaux permettant un calcul valable : en effet, bien souvent, le premier effet thermique se manifeste avant la stabilité totale du dispositif calorimétrique. C'est pourquoi nous cherchons une valeur approchée de a en utilisant le second effet thermique, pour lequel nous avons un plus grand nombre de mesures.

Ce dernier peut être représenté par l'expression suivante :

$$(5) \qquad Q_2 = (m - m_1)(a - 7{,}52) + m_0 \Delta H_0 - m_1 \Delta H_1.$$

ΔH_0 et ΔH_1 sont les enthalpies molaires de dissolution de KNO_3 (forme stable) dans la quantité d'eau nécessaire pour que la molalité de la solution finale soit respectivement m_0 et m_1; le terme $(a - 7{,}52)$ représente l'enthalpie de transition, à 25°C, entre la phase métastable et la phase stable.

En développant les expressions de ΔH_0 et ΔH_1 dans l'équation (5), nous obtenons

$$(6) \qquad Q_2 + 7{,}52\, m = am + 2{,}27\,(m_1 \log_{10} m_1 - m_0 \log_{10} m_0) - am_1 + 7{,}52\, m_0.$$

Si le terme $[2{,}27\,(m_1 \log_{10} m_1 - m_0 \log_{10} m_0) - am_1 + 7{,}52\, m_0]$ varie relativement peu d'un essai à l'autre, l'équation (6) peut nous permettre de calculer une valeur approchée de a. Cette condition paraît remplie, puisque les points représentatifs de $[Q_2 + 7{,}52\, m]$ en fonction de m (*fig.*) s'alignent pratiquement sur une droite. Cette droite, calculée par la méthode des moindres carrés, a pour équation

$$(7) \qquad Q_2 + 7{,}52\, m = 8{,}18\, m - 9{,}39.$$

Nous retrouvons donc une valeur de a de l'ordre de 8,2 et donc une enthalpie de transition entre les deux formes du nitrate de potassium de l'ordre de 0,7 kcal.mole^{-1} à 25°C. Ce résultat demeure cependant une valeur approchée en raison de notre ignorance des valeurs exactes de m_1.

La valeur trouvée pour le coefficient a peut nous permettre de calculer, pour chaque essai expérimental, une valeur approchée de la molalité m_1. La valeur moyenne de m_1 est de l'ordre de 5,03. Par ailleurs, ce calcul nous montre que le rapport m_1/m_0 demeure constant pour tous les essais expérimentaux, et égal à $1{,}31 \pm 0{,}02$.

Autrement dit, la concentration finale de la solution, pour chaque essai expérimental, est initiée à l'issue du premier effet thermique, puisque m_0 correspond à peu près aux 3/4 de m_1.

Il y a lieu de noter que l'équation (7) entraîne que Q_2 soit une fonction linéaire de m, contrairement à ce que laissait prévoir l'observation des résultats expérimentaux. En fait, nous ne devons pas oublier que le terme 9,39 de l'équation (7) n'est pas à proprement parler une constante mais seulement une valeur moyenne des différentes valeurs du terme,

[2,27 ($m_1 \log m_1 - m_0 \log m_0$) — $am_1 + 7{,}52\ m_0$]. D'un essai à l'autre, ce terme peut varier dans de plus grandes proportions que $(8{,}18 - 7{,}52)m$.

Discussion et conclusion. — Nous avons cherché à rattacher la forme métastable rencontrée aux formes connues du nitrate de potassium. L'hypothèse d'un hydrate semble devoir être rejetée, puisque le diagramme d'équilibre KNO_3-solution (2) nie l'existence de tout hydrate solide. Les formes cristallines du nitrate de potassium sont nombreuses : le diagramme de phase de Bridgman [(3), (4)] permet d'identifier quatre formes cristallines. Ce nombre est ensuite passé à 7 à l'issue des travaux de Rapoport et Kennedy (5) et, récemment, Fermor et Kjekshus (6) ont signalé l'existence d'une huitième forme qui serait stable à basse température. Les données thermodynamiques sur les différentes transitions sont loin d'être toutes connues et la Circulaire 500 du N.B.S. ne fournit de valeur que pour les transitions entre les phases I, II, III et IV. L'enthalpie de transition calculée ici est du même ordre de grandeur que celles des transitions connues, mais *a priori*, aucune de ces transitions ne semble correspondre à celle observée dans le présent travail. Néanmoins, il nous est impossible de rejeter l'hypothèse d'une telle transition car les données enthalpiques de la Circulaire 500 du N.B.S. se rapportent, soit à des pressions, soit à des températures élevées. Par ailleurs, il y a lieu de remarquer qu'il reste possible que le sel cristallisé à l'issue de l'expérience totale, ne soit pas constitué de l'espèce II pure, mais d'un mélange des formes I et II.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) J. Tuech et H. Patin, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 2129.
(2) *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie.*
(3) P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts. Sci.*, 51, 1916, p. 582.
(4) P. W. Bridgman, *Proc. Amer. Acad. Arts. Sci.*, 72, 1937, p. 46.
(5) E. Rapoport et G. C. Kennedy, *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1965, p. 1995.
(6) J. H. Fermor et A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 836.

(*Service de Chimie générale* 512,
Faculté des Sciences,
Centre de Saint-Jérôme,
13-*Marseille*, 13e,
Bouches-du-Rhône.)

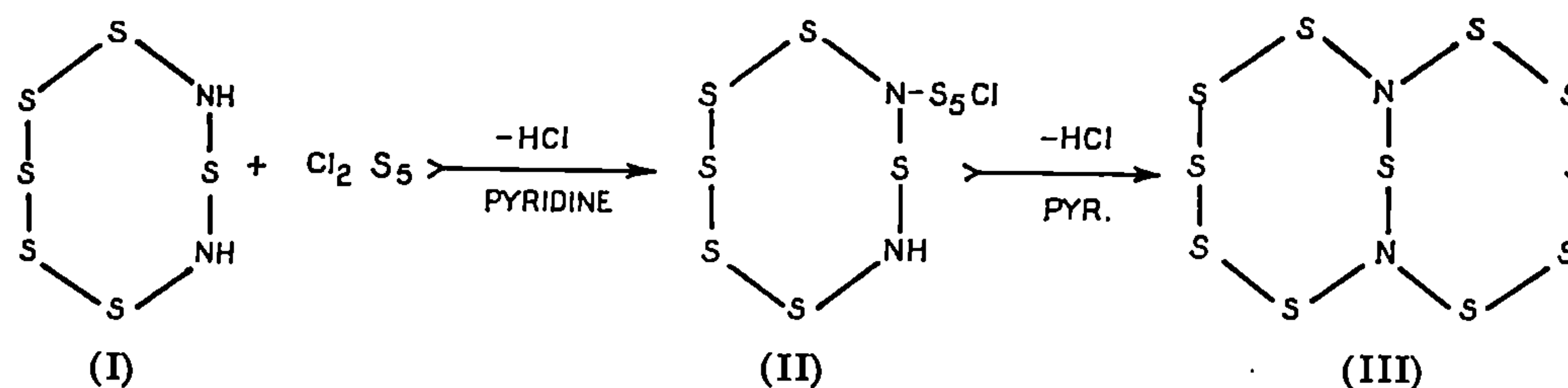
CHIMIE MINÉRALE. — *Hétérocycles minéraux. Sur un nouveau sulfure d'azote,* $S_{11}N_2$ *ayant des cycles condensés.* Note (*) de MM. **Henry G. Heal, M. S. Shahid** et **Henri Garcia-Fernandez**, présentée par M. Georges Champetier.

La synthèse et les propriétés d'un nouveau sulfure d'azote $S_{11}N_2$ sont décrites. La molécule est probablement constituée par deux cycles condensés de huit hétéroatomes chacun; ce composé est dimorphe.

Sept thioïmines cycliques dérivées du soufre *o*-rhombique, ou soufre S_8 par remplacement des atomes de soufre dans le cycle par des groupements imine NH, sont connues [(1), (4)].

Leurs molécules sont des cycles gauches dont la forme est semblable à celle du soufre. En étudiant le modèle de l'une d'entre elles, la diimine $S_6(NH)_2$-1.3 (I), nous avons pensé que si les deux atomes d'azote pouvaient être reliés par 5 atomes de soufre supplémentaire, on obtiendrait un nitrure $S_{11}N_2$ à deux cycles condensés à huit chaînons, actuellement inconnu (III). Les deux cycles dans ce modèle ont bien la même forme (I); ce dernier est un corps stable dans lequel les angles de valence et les angles dièdre sont sans contrainte; ainsi, le nouveau sulfure d'azote de formule $S_{11}N_2$ doit aussi être stable.

Nous avons donc préparé un hétérocycle nouveau (III), en partant de 1.3-$S_6(NH)_2$ et du chlorosulfane Cl_2S_5, d'après le schéma :



La méthode de synthèse consiste donc en une double condensation de Cl_2S_5 avec $S_6(NH)_2$-1.3. Les condensations de cette sorte ont été exposées précédemment (2) mais c'est le premier exemple de fermeture du cycle dans un tel système. Dans la deuxième phase de la réaction, on forme le deuxième cycle à partir du produit intermédiare (II). Afin d'empêcher une condensation du produit intermédiaire avec une deuxième molécule de (I), nous avons utilisé la technique de dilution de Ruggli-Ziegler. Ainsi, nous avons ajouté pendant 3 h, d'une part, une solution du Cl_2S_5 dans le sulfure de carbone (3) et, d'autre part, une solution de $S_6(NH)_2$-1.3 dans le même solvant [(1), (4)], cela dans des rapports stœchiométriques équivalents sur un grand volume de sulfure de carbone,

TABLEAU

FORMULE	$S_6N_2H_2$ 1,3	$S_{11}N_2$ α forme stable	$S_{11}N_2$ β forme instable
STRUCTURE MOLÉCULAIRE			
SPECTRE I.R cm^{-1} Région N H Région S N	3345 778 F 837 F	733 f 776 F	733 f 776 F
FORME CRISTALLINE	plaquettes	octaèdres	prismes
F°C	123	150	150
SYSTÈME	o-rhombique	monoclinique	monoclinique
PARAMÈTRES CRISTALLINS Å	a = 12,91 b = 14,24 c = 8,11	a = 10,86 b = 14,11 c = 8,60	a = 16,71 b = 5,58 c = 14,31
VOLUME DE LA MAILLE $Å^3$	1491	1204,3	1204,8
Z	8	4	4
DENSITÉ g/ml. calculée = trouvée =	1,982 1,974	2,096 2,065	2,097 2,065
M calculée trouvée	222,4 222,7	380 374,2	380 374,4
GROUPE DE SYMÉTRIE	P b c a. D_{2h}^{15}	P $2_1/c$, C_{2h}^5	C_s^4 ou C_{2h}^6
∢ β		114°	115,5°

sous agitation, et en présence de pyridine. On sépare, après réaction, $S_{11}N_2$ par chromatographie sur colonne de gel de polystyrène.

Le spectre infrarouge comporte deux bandes caractéristiques de la fonction S—N, une forte à 776 cm^{-1} et une faible à 733 cm^{-1}. La masse moléculaire a été déterminée par spectrographie de masse et par radiocristallographie; elle correspond, ainsi que les analyses élémentaires de soufre et d'azote, au composé attendu.

Le $S_{11}N_2$ isolé est dimorphe; il cristallise dans le système monoclinique sous deux formes, l'une prismatique ou forme β peu stable, celle-ci se

transforme lentement en forme octaédrique, ou forme α stable. La transformation semble s'accélérer sous l'action de la chaleur ou de la lumière.

L'étude radiocristallographique d'un monocristal de chacune des deux formes cristallines a été faite en chambre de Weissemberg, à l'aide du rayonnement Cu K_α ; $\lambda = 1,540$ Å, elle révèle deux mailles élémentaires monocliniques aux paramètres et aux symétries différentes, la maille très aplatie dans la forme β prend une forme plus compacte dans la forme α tout en conservant le même volume. On peut penser que les 4 molécules $S_{11}N_2$ de la maille ont pris dans α une forme plissée, sans doute par rotation des deux cycles octogonaux de la molécule autour de l'axe N—S—N qui leur sert de charnière. L'étude complète de la structure pourra nous permettre d'éclairer ce point.

Le tableau résume les caractéristiques des deux formes α et β ainsi que celles du composé de départ $S_6(NH)_2$-1.3 [4].

Nous continuons cette étude et nous avons l'intention de chercher par la méthode décrite d'autres réactions de fermeture de cycles dans le domaine des hétérocycles minéraux soufre-azote.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) H. G. HEAL et J. KANE, *Inorganic Synth.*, 11, 1968, p. 184.

(2) M. BECKE-GOEHRING, H. JENNE et V. REKALIC, *Chem. Ber.*, 92, 1959, p. 855 et 1237; H. G. HEAL et J. KANE, *J. Polymer Sci.*, C, 1968, p. 3491.

(3) F. FEHER, J. GOEBELL et F. R. MINZ, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 342, 1966, p. 146.

(4) H. GARCIA-FERNANDEZ et H. HEAL, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 1449.

(*Department of Chemistry,*
Queen's University
of Belfast, Northern Ireland,
Grande-Bretagne
et *C. N. R. S.,*
Groupe des Laboratoires de Bellevue,
Molécules minérales cycliques,
1, place Aristide-Briand,
92-*Bellevue, Hauts-de-Seine.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Constitution de la grisélimycine, antibiotique polypeptidique extrait de cultures de streptomyces.* Note (*) de MM. **Bernard Terlain** et **Jean-Pierre Thomas**, présentée par M. Henri Normant.

La grisélimycine, nouvel antibiotique polypeptidique actif sur mycobactéries, est constituée par l'enchaînement de dix acides aminés en un peptide lactonique macrocyclique comportant une chaîne latérale également peptidique acétylée à l'azote terminal.

La grisélimycine est un antibiotique possédant une activité très élective sur les mycobactéries [(1), (2)], isolé dans les laboratoires de la Société Rhône-Poulenc de deux cultures de streptomyces, l'une de *S. griseus* et l'autre de *S. coelicus.*

Elle se présente sous forme d'une poudre incolore, microcristalline, fondant à 226-228°, très soluble dans la plupart des solvants organiques polaires, peu soluble dans l'eau et les solvants organiques peu polaires. Elle se dégrade irréversiblement en milieu alcalin en perdant tout son pouvoir antibiotique.

Son poids moléculaire se situe entre 1100 et 1200 et son pouvoir rotatoire est de $[\alpha]_D^{22}$ $-108^\circ \pm 4^\circ$ ($c = 1$, méthanol).

Les spectres infrarouge et de R.M.N. montrent la présence d'enchaînements peptidiques, d'une fonction lactone ou ester et l'absence de fonctions polaires libres (—COOH, $-NH_2$, $-CONH_2$, etc.).

Le spectre ultraviolet ne présente pas d'absorption nette et la spectrométrie de masse, sur l'échantillon tel quel, ne fournit pas de résultat interprétable.

La grisélimycine peut être chromatographiée sur couche mince de silice (solvant : CCl_4, 85 vol; méthanol, 15 vol) et révélée, soit chimiquement (iode 0,1 N dans l'acide sulfurique 2 N), soit biologiquement (*Sarcina lutea*, souche ATCC 9341). La chromatographie du produit à l'échelon préparatif peut être faite avec le même mélange de solvants en utilisant de la silice, soit en couche épaisse, soit en colonne.

La grisélimycine pure ne réagit pas avec la ninhydrine, l'isatine et le dinitrofluorobenzène, mais ces réactifs donnent une réaction positive après hydrolyse acide.

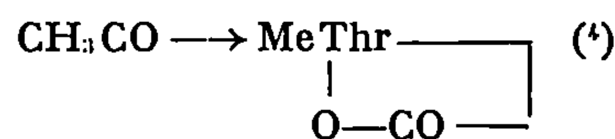
Nature des produits libérés par hydrolyse. — L'hydrolyse de la grisélimycine dans l'acide chlorhydrique 6 N à 110° pendant 16 h libère une molécule d'acide acétique et les acides aminés suivants : glycine (1 mol), L-proline (1 mol), N-méthyl L-thréonine (1 mol), transméthyl-4 L-proline (2 mol), N-méthyl L-valine (2 mol), L-leucine (2 mol), N-méthyl D-leucine (1 mol).

L'hydrolyse alcaline ne libère pas d'acide aminé supplémentaire.

L'identification des acides aminés a été faite par spectrométrie infrarouge et de R.M.N. (par comparaison à des produits de référence) (3), par microanalyse élémentaire et par mesure des pouvoirs rotatoires.

La grisélimycine est donc un décapeptide acétylé.

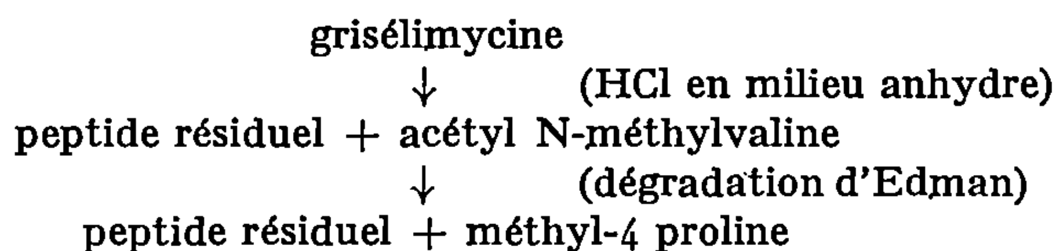
STRUCTURE DE LA GRISÉLIMYCINE. — Nous avons été amenés à envisager pour ce produit une structure polypeptidique lactonique à chaîne latérale acylée de type suivant :



en raison de la présence dans le spectre infrarouge de la grisélimycine d'une bande à 1750 cm^{-1}, de la dégradation irréversible en milieu alcalin conduisant à un produit unique, de la présence d'un seul acide aminé tripolaire (N-méthyl L-thréonine) et d'un seul groupement bloquant de nature acide (acide acétique).

L'identification de l'acide aminé engagé dans la fonction lactone a été résolue en hydrolysant cette fonction en milieu alcalin et en identifiant l'acide aminé C-terminal du peptide linéaire ainsi obtenu, soit par la méthode d'Akabori (5) à l'hydrazine, soit par celle de Dakin et West (6) à l'anhydride acétique adaptée par Turner (7). Les deux méthodes ont donné des résultats concordants montrant que c'est la glycine qui est liée par sa fonction acide à la fonction hydroxyle de la N-méthylthréonine.

L'enchaînement de la chaîne latérale acylée a été établi en essayant d'éliminer le groupement acétylé par l'acide chlorhydrique en milieu anhydre et en faisant subir à la molécule une dégradation séquentielle selon Edman (8). Les résultats obtenus sont schématisés ci-dessous :



ce qui établit l'enchaînement :

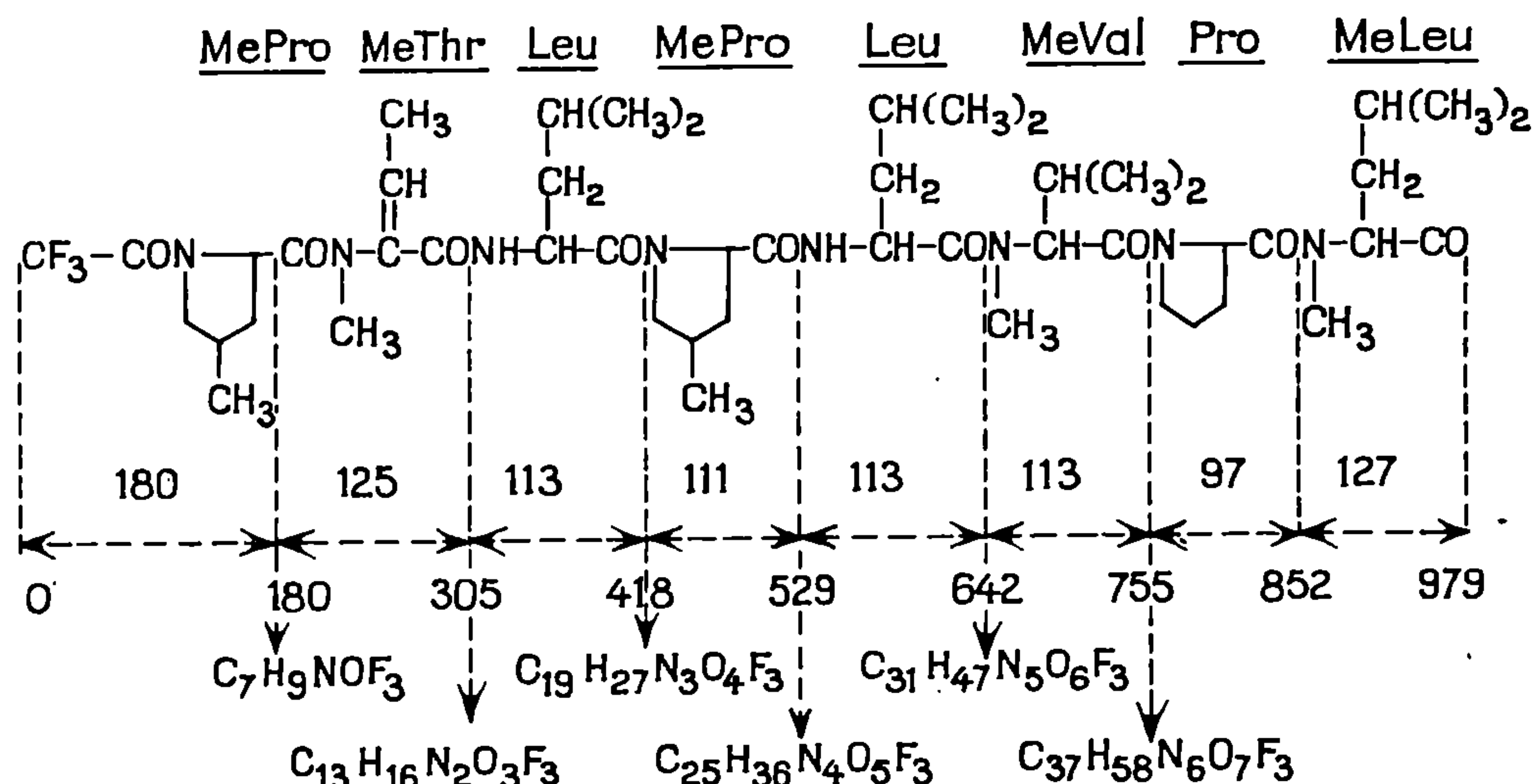


L'enchaînement des acides aminés du cycle a été déterminé à partir du nonapeptide (obtenu après coupure de l'acétyl N-méthylvaline) de deux façons différentes : d'une part, en étudiant les peptides formés par hydrolyse partielle et, d'autre part, en étudiant par spectrométrie de masse le trifluoroacétylnonapeptide préparé par action de l'anhydride trifluoroacétique sur le nonapeptide.

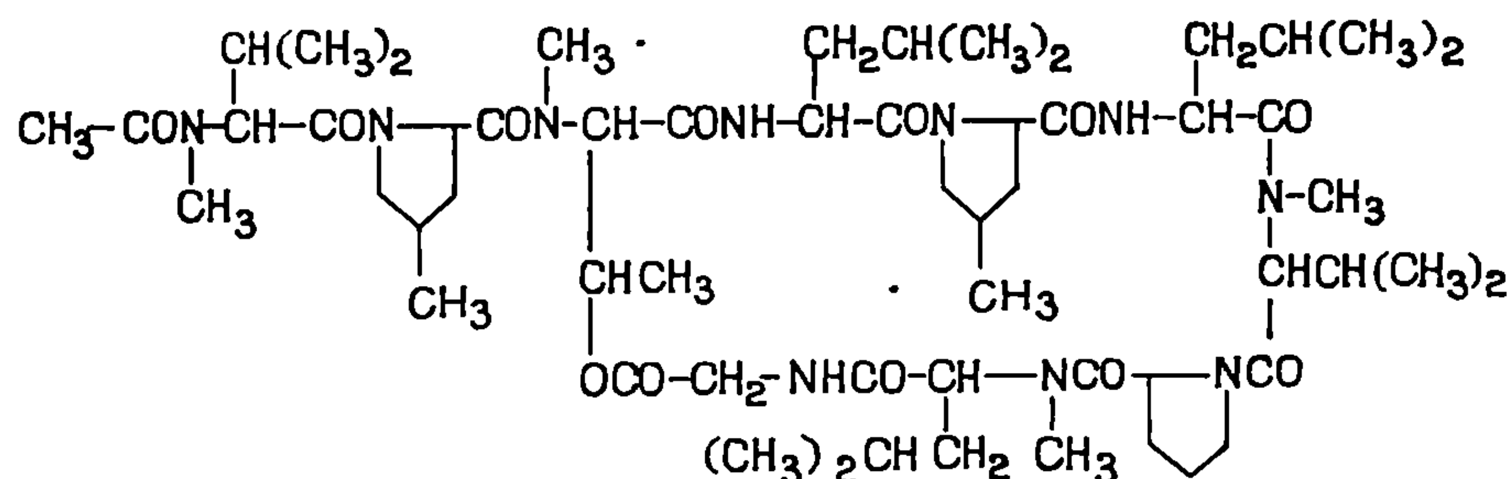
Les peptides suivants ont été isolés au cours de l'hydrolyse partielle :



Les séquences ont été confirmées par spectrométrie de masse du nonapeptide trifluoroacétylé. Le schéma de dégradation qui est indiqué ci-dessous fournit directement la séquence du nonapeptide jusqu'à la glycine. Pour l'interpréter il faut admettre qu'au cours de la prise du spectre de masse se produisent l'ouverture de la fonction lactone et la déshydratation de la N-méthylthréonine.



L'assemblage de la chaîne latérale et du cycle lactonique permet de conclure à la structure suivante pour la grisélimycine :



A cette structure correspondent une formule brute de $C_{57}H_{96}O_{12}N_{10}$ et un poids moléculaire de 1113,46.

Les résultats de l'analyse élémentaire confirment la formule brute :

Analyse. élémentaire.	Théorie pour $C_{57}H_{96}O_{12}N_{10}$.
C = 61,3 %	C = 61,48 %
H = 9,0 »	H = 8,79 »
O = 17,6 »	O = 17,24 »
N = 12,3 »	N = 12,57 »

Cette étude de la structure de la grisélimycine a montré la facilité avec laquelle un tel produit peut être étudié par spectrométrie de masse. La

présence dans la molécule de nombreux aminoacides N-méthylés facilite la prise du spectre et confirme l'intérêt que présente la méthylation des —NH— peptidiques pour l'étude structurale des peptides par spectrométrie de masse.

(*) Séance du 20 octobre 1969.

([1]) F. Bénazet, C. Cosar, M. Dubost, H. Guy-Loe, D. Mancy, L. Ninet et J. Preud'homme, *Antibiotics. Advances in Research, Production and Clinical Use*, Butterworths, Londres, 1966, p. 262.

([2]) H. Noufflard-Guy-Loe et S. Berteaux, *Revue de Tuberculose et de Pneumologie*, 29, 1965, p. 301-326.

([3]) L'échantillon de référence de transméthyl-4 L-proline nous a été remis par le Professeur Kenner de Liverpool.

([4]) *Abréviations.* — Gly : glycine; Pro : proline; MeThr : N-méthylthréonine; MePro : transméthyl-4 proline; MeVal : N-méthylvaline ; Leu : leucine; MeLeu: N-méthylleucine.

([5]) S. Akabori, K. Ohno et K. Narita, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 25, 1952, p. 214.

([6]) H. D. Dakin et R. West, *J. biol. Chem.*, 78, 1928, p. 91 et 745.

([7]) R. A. Turner et G. Schmerzler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 949.

([8]) P. Edman, *Acta Chem. Scand.*, 4, 1950, p. 283.

(*Laboratoires de Recherches analytiques,*
Société des Usines chimiques
Rhône-Poulenc,
9, *rue Jules Guesde,*
94-*Vitry-sur-Seine,*
Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions de condensation d'une énamine cyclique avec certains agents électrophiles : rôle des facteurs stériques et électroniques.* Note (*) de M. **Pierre Bichaut**, Mme **Germaine Thuillier** et M. **Paul Rumpf**, transmise par M. Henri Normant.

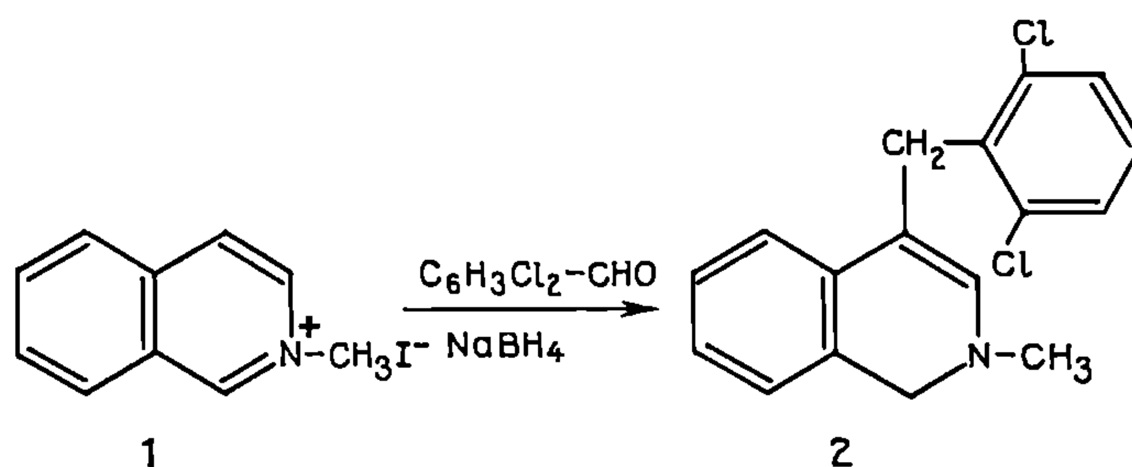
Les auteurs décrivent deux cas de réduction alkylante d'halogénures de N-alkyl-isoquinoléinium, par le borohydrure de sodium en présence de dérivés carbonylés, dans lesquels des facteurs stériques et électroniques ont empêché la formation des tétrahydroisoquinoléines substituées en position 2 et 4 attendues.

Dans une Note précédente (1), nous avons utilisé la réduction alkylante d'un sel d'isoquinoléinium par le borohydrure de sodium en présence d'aldéhydes aliphatiques ou aromatiques pour préparer, avec de bons rendements et en une seule opération, des dialkyl-2.4 tétrahydroisoquinoléines.

Le mécanisme de cette réaction fait intervenir dans un premier stade la formation d'une dihydro-1.2 isoquinoléine, énamine cyclique qui subit ensuite une attaque électrophile sur le carbone en position 4. Dans un deuxième stade, l'hydroxyle est déplacé par l'ion hydrure. Il n'est généralement pas possible d'isoler la dihydro-1.2 isoquinoléine intermédiaire qui, en présence d'un excès de borohydrure alcalin, est aussitôt réduite en tétrahydroisoquinoléine.

Les dihydro-1.2 isoquinoléines sont des composés instables, s'oxydant spontanément à l'air en isoquinolones, ou fournissant des dimères (2). Néanmoins, dans des conditions expérimentales identiques, des dihydro-1.2 isoquinoléines substituées en position 4 ont pu être isolées et se sont révélées relativement stables [(3), (4)]. Une corrélation a pu être établie entre la stabilité de ces composés et le caractère électroattracteur des substituants en position 4 sur l'hétérocycle. Une conjugaison entre la double liaison de l'énamine cyclique et celle du substituant semblait être une condition nécessaire.

Nous avons voulu voir si un encombrement stérique pouvait également constituer un facteur de stabilisation des dihydro-1.2 isoquinoléines.



Dans ce but, nous avons fait réagir le dichloro-2.6 benzaldéhyde avec l'iodure de N-méthylisoquinoléinium dans le diméthylformamide en présence de borohydrure de sodium.

La réaction terminée, on isole, avec un rendement de 62 %, un composé **2** solide que l'on recristallise dans l'éthanol. F 108-110°.

$C_{17}H_{15}NCl_2$, calculé %, C 67,16; H 4,97; N 4,61; trouvé %, C 67,36; H 5,22; N 4,70.

Le spectre obtenu dans l'ultraviolet est caractéristique des énamines cycliques.

λ_{max} (MeOH) : 223 nm (ε 16 250); 240 nm (ε 12 420); 330 nm (ε 8 640).

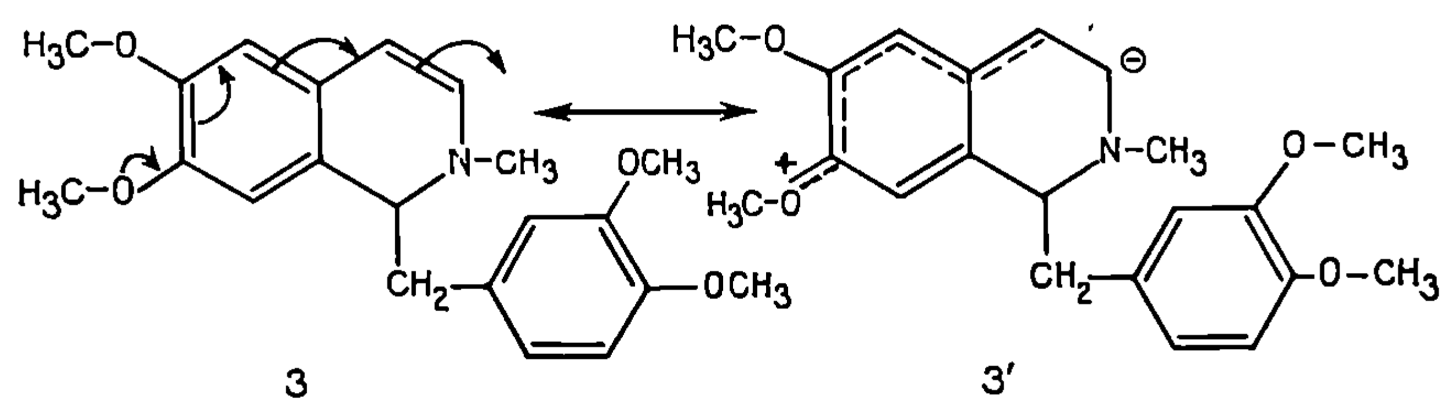
Le spectre R. M. N. (dans $CDCl_3$) met en évidence l'existence du proton éthylénique à $5{,}14.10^{-6}$; on a, en outre : $2{,}46.10^{-6}$ (CH_3), $3{,}85.10^{-6}$ (CH_2 benzylique), $3{,}98.10^{-6}$ (protons en α de l'azote) et $7{,}12.10^{-6}$ (massif aromatique). Les résultats analytiques et spectrophotométriques obtenus permettent d'attribuer au composé **2** la structure d'une dihydro-1.2 isoquinoléine.

Dans ce composé, il n'y a pas de possibilité de conjugaison entre la double liaison de l'énamine cyclique et le radical en position 4, mais la représentation de la molécule au moyen de modèles moléculaires montre que les deux chlores substituant le noyau benzénique empêchent une libre rotation de ce noyau autour de la liaison qui l'unit au carbone méthylénique en position 4. La position 3 est ainsi protégée contre une attaque par l'ion hydrure et la réduction complète, conduisant au dérivé tétrahydrogéné, ne se produit pas.

Nous avions précédemment signalé ([5]) que la substitution, en position 1, d'un sel d'isoquinoléinium par un radical hydrocarboné ne semblait pas influencer la réaction de réduction alkylante.

Nous avons préparé l'iodure de N-méthylpapavérinium **3** en traitant la papavérine par l'iodure de méthyle en excès dans le diméthylformamide à l'ébullition. Ce composé (**3**) ↔ (**3'**) a été soumis à des essais de réduction alkylante en présence de *n*-heptanal, d'aldéhyde hydratropique ou de *p*-chlorobenzaldéhyde. Dans tous les cas, on a isolé le même composé (F 144°). L'analyse centésimale et les constantes spectrophotométriques dans l'ultraviolet ont permis de lui attribuer la structure d'un complexe boré de la N-méthyltétrahydropapavérine.

$C_{21}H_{30}NO_4B$, calculé %, C 67,68; H 8,15; N 3,78; O 17,25; B 2,92; trouvé %, C 67,68; H 8,10; N 3,84; O 17,30; B 2,78.



Le complexe est facilement détruit par l'éthanol à l'ébullition : on obtient la N-méthyltétrahydropapavérine identifiée par son picrate.

Ce résultat négatif peut être attribué aux possibilités de mésomérie du composé **3**.

Lorsque la charge négative est portée surtout par le carbone en α de l'azote, et non par le carbone en position 4 (mésomérie du groupement énamine), l'alkylation en cette position ne se produit plus dans les conditions de la réduction alkylante.

Pour démontrer que cette hypothèse était valable, on a préparé l'iodure de N-méthyl diméthoxy-6.7 isoquinoléinium et on l'a mis en milieu alcalin dans les conditions de la réaction. Dans ce cas également, l'alkylation ne s'est pas produite et on a isolé seulement la tétrahydroisoquinoléine correspondante, l'influence défavorable des méthoxyles substituant le noyau aromatique étant prépondérante. Il est donc bien vérifié que le résultat négatif obtenu avec le dérivé de la papavérine est dû aux méthoxyles et non au volumineux substituant en position 1.

(*) Séance du 29 octobre 1969.

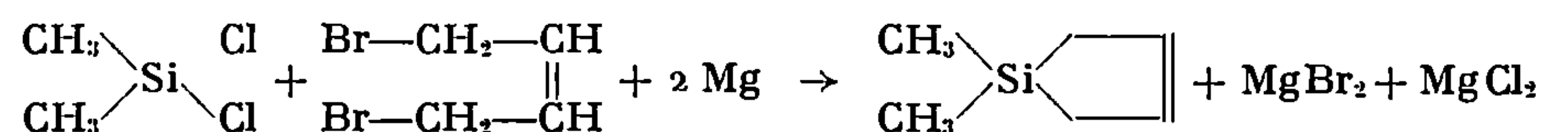
(1) P. Bichaut, G. Thuillier et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 993.
(2) D. W. Brown et S. F. Dyke, *Tetrahedron*, 22, 1966, p. 2437.
(3) G. Thuillier, B. Marçot, J. Cruanès et P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967 p. 4770.
(4) G. Thuillier, B. Marçot et P. Rumpf, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 2043.
(5) G. Thuillier, A. Vilar et P. Rumpf, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1131

(Centre d'Études et de Recherches de Chimie Organique Appliquée, C. N. R. S., 2, rue Henry-Dunant, 94-Thiais, Val-de-Marne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Réactions d'époxydation et d'hydroboration de sila- et germanocyclopentènes : Synthèse de dialcoyl-*1.1 *sila-*1 *cyclopentanols-*3 *et de dialcoyl-*1.1 *germano-*1 *cyclopentanols-*3. Note (*) de MM. **Georges Manuel, Pierre Mazerolles** et **Jean-Claude Florence**, présentée par M. Henri Normant.

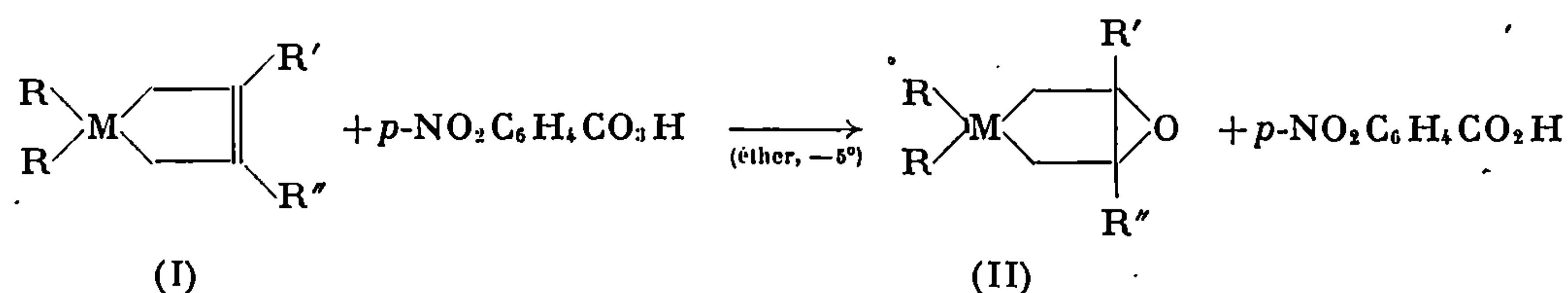
L'action de l'acide paranitroperbenzoïque sur les dialcoyl-1.1 sila-1 et dialcoyl-1.1 germano-1 cyclopentènes-3 en solution éthérée permet d'obtenir avec un bon rendement les époxydes organométalliques correspondants. Ces dérivés bicycliques, stables thermiquement, conduisent par réduction par l'hydrure de lithium-aluminium, à des sila et germanocyclopentanols-β. L'hydroboration de ces mêmes composés cycléniques permet, après oxydation alcaline, d'accéder à des isomères des alcools-β siliciés et germaniés précédents.

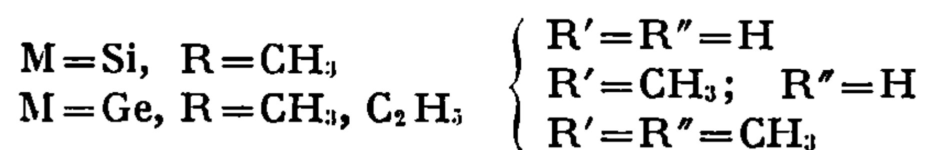
Nous avons étendu l'étude des dialcoyl-1.1 germano-1 cyclopentènes-3 [1] aux dérivés isologues du silicium en vue de comparer les propriétés physiques et chimiques de ces deux séries de composés organométalliques. Les dialcoyl-1.1 sila-1 cyclopentènes-3 issus de l'isoprène et du diméthyl-2.3 butadiène-1.3 ont été préparés par la méthode de Weyenberg [2]. Le diméthyl-1.1 sila-1 cyclopentène-3, obtenu avec un faible rendement par la méthode précédente, a été préparé par action du diméthyldichlorosilane sur le dimagnésien du *cis*-dibromo-1.4 butène-2 [3] au reflux de l'éther (Rdt 60 %) :



Les dérivés cyclopenténiques du germanium ont été préparés à partir de l'iodure germaneux et des diènes correspondants [[1], [4]].

Nous avons pu réaliser l'époxydation des sila et germanocyclopentènes (I) sans ouverture de cycle, en utilisant l'acide paranitroperbenzoïque, préconisé par Vilkas [5], en solution éthérée à — 5°C. Les oxa-6 dialcoyl-3.3 sila-3 bicyclo-[3.1.0] hexanes et les oxa-6 dialcoyl-3.3 germano-3 bicyclo-[3.1.0] hexanes ont ainsi été isolés avec un rendement élevé (85-90 %) :

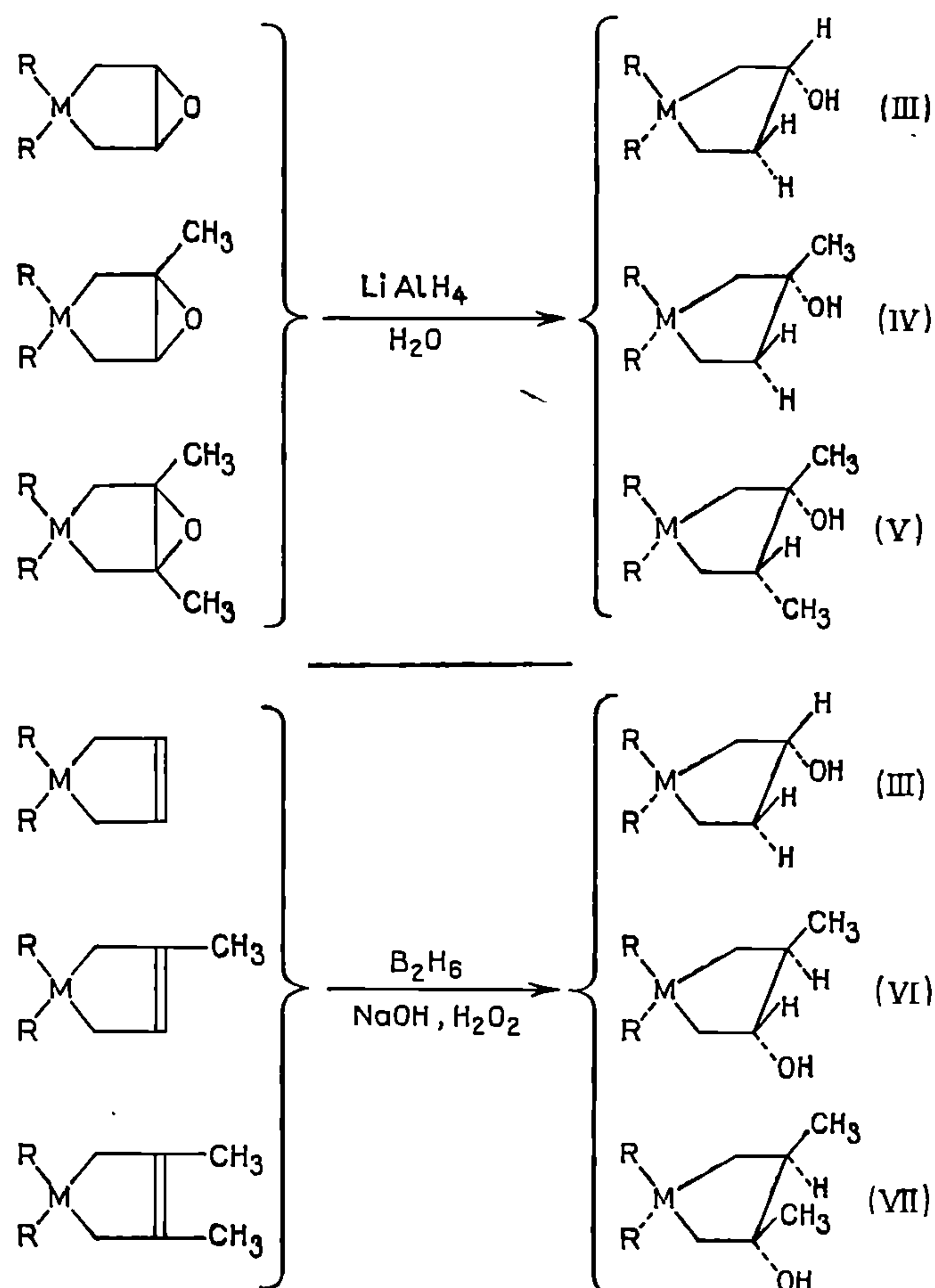




Les composés bicycliques oxygénés (II) ont une bonne stabilité thermique et peuvent être distillés sous pression réduite sans décomposition. Ils ont été caractérisés par leurs propriétés spectrales (infrarouge, R. M. N.) et chimiques.

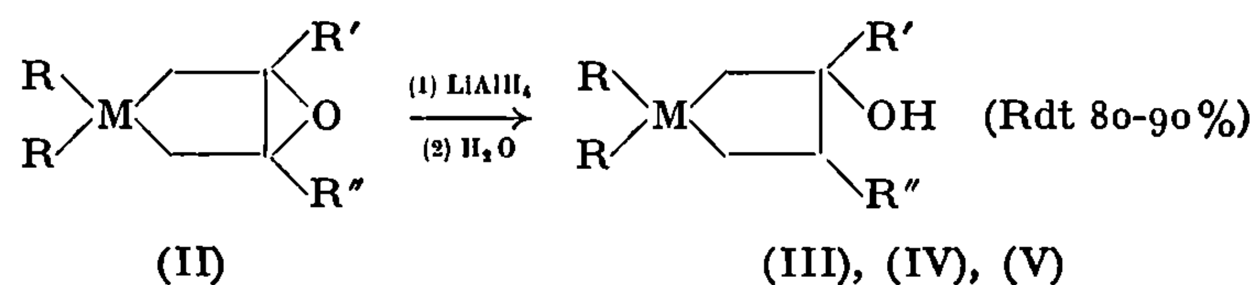
TABLEAU.

Sila et germanocyclopentanols obtenus par réduction des époxydes (II) et hydroboration des dérivés cyclopenténiques (I) ($M = Si$, $R = CH_3$; $M = Ge$, $R = CH_3$, C_2H_5).



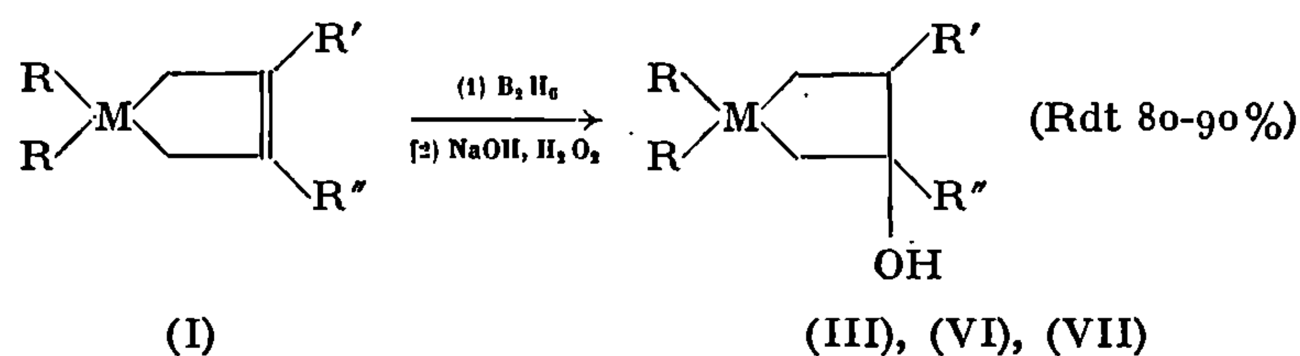
En particulier, les spectres de résonance protonique (appareil « Varian » A 60; solution CCl_4, TMS) présentent à champ faible les signaux dus aux protons tertiaires de ces époxydes (entre 3,1 et $3,3.10^{-6}$ pour $R' = R'' = H$); un singulet vers $1,3.10^{-6}$ correspondant aux protons des groupes R' ou $R'' = CH_3$; un signal dédoublé entre 0 et $0,3.10^{-6}$ pour les groupes méthyle liés à l'hétéroatome M. On remarque, pour $R' = R'' = CH_3$, les signaux d'un système AB dus aux protons des groupes méthyléniques intracycliques en α de l'hétéroatome. (Pour $M = Si$, $\delta_A = 1,15.10^{-6}$, $\delta_B = 0,87.10^{-6}$, $J_{AB} = 15$ Hz).

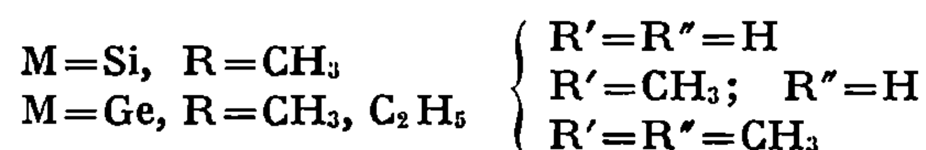
La réduction des époxydes (II) par l'hydrure de lithium-aluminium permet d'en confirmer la structure et d'accéder aux alcools-β cycliques du silicium et du germanium (III), (IV), (V). Les isomères obtenus par cette méthode sont conformes aux données d'Eliel (6) et de Trevoy (7) (tableau) :



(II) (III), (IV), (V)

La réaction d'hydroboration suivie d'oxydation alcaline (8) des dérivés (I) permet la préparation des sila et germanocyclopentanols (III), (VI) et (VII) qui résultent de l'addition *cis*-anti-Markovnikoff du diborane :





On retrouve pour $R' = R'' = H$ les alcools (III) obtenus par réduction des époxydes correspondants. Pour $R' = CH_3$, $R'' = H$, on obtient les alcools (VI), isomères de position des alcools (IV). Enfin, pour $R' = R'' = CH_3$, la réaction d'hydroboration conduit aux alcools (VII), isomères cyclaniques des alcools (V).

(*) Séance du 3 novembre 1969.

(1) P. Mazerolles, G. Manuel et F. Thoumas, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 619.
(2) D. R. Weyenberg, L. H. Toporcer et L. E. Nelson, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 1975.
(3) A. Valette, *Ann. Chim.*, 3, 1948, p. 645.
(4) P. Mazerolles et G. Manuel, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1, 1966, p. 327.
(5) M. Vilkas, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, p. 1491.
(6) E. L. Eliel et M. N. Rerick, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 1960, p. 1362.
(7) L. W. Trevoy et W. G. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1675.
(8) H. C. Brown et Z. Zweifel, *J. Amer. Chem. Soc.*, 83, 1961, p. 2544.

(*Laboratoire des Organométalliques,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE — *Stéréochimie de l'addition des organométalliques sur la méthoxy-2 cyclohexanone.* Note (*) de MM. **Jean-Paul Battioni** et **Wladyslaw Chodkiewicz**, présentée par M. Henri Normant.

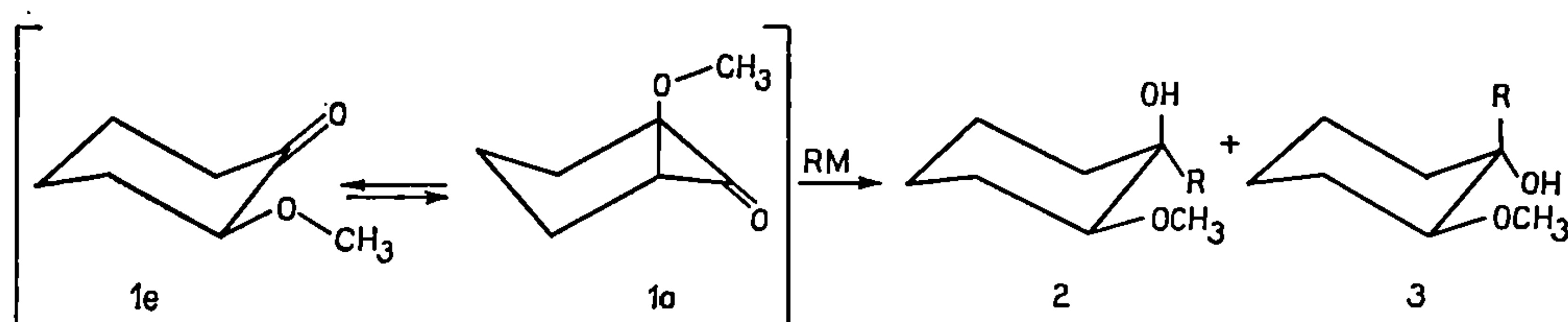
Une entrée *trans* préférentielle est observée lors des condensations d'un grand nombre d'organométalliques sur la méthoxy-2 cyclohexanone. Les facteurs régissant la stéréochimie sont discutés : le modèle dipolaire, expliquant la plupart des résultats, est mis en relief.

L'examen en R. M. N. des oxydes de phosphine alléniques diphénylés, dérivant des alcynyl-1 méthoxy-2 cyclohexanols, permet de relier les deux séries épimères, et de justifier une conformation du cycle où le groupe méthoxyle occupe une position axiale.

La stéréochimie de l'addition d'organométalliques, en particulier saturés et aromatiques, sur des cétones acycliques comportant en α du carbonyle un hétéroatome (oxygène ou azote) susceptible de former des complexes avec le métal de l'organométallique, a été largement étudiée. Afin de justifier les anomalies observées, par rapport aux cétones comportant des substituants purement carbonés, différents modèles, pour les états de transition, ont été proposés [(1), (2)].

Le comportement des cétones α-méthoxylées, vis-à-vis des organométalliques α et β-insaturés, a été récemment étudié au laboratoire; le rôle du solvant et du métal de l'organométallique a été mis en relief [(3), (4)].

Afin de mieux apprécier les contributions des modèles proposés, en particulier celle du modèle cyclique, une cétone cyclanique, la méthoxy-2 cyclohexanone, (10) a été opposée à différents organométalliques. Les premiers résultats obtenus sont groupés dans le tableau I.



La configuration du propyl-1 méthoxy-2 cyclohexanol 2 a été déterminée à partir du propyl-1 cyclohexène 4, au moyen d'une hydroxylation permanganique (5), suivie d'une méthylation sélective de l'hydroxyle secondaire.

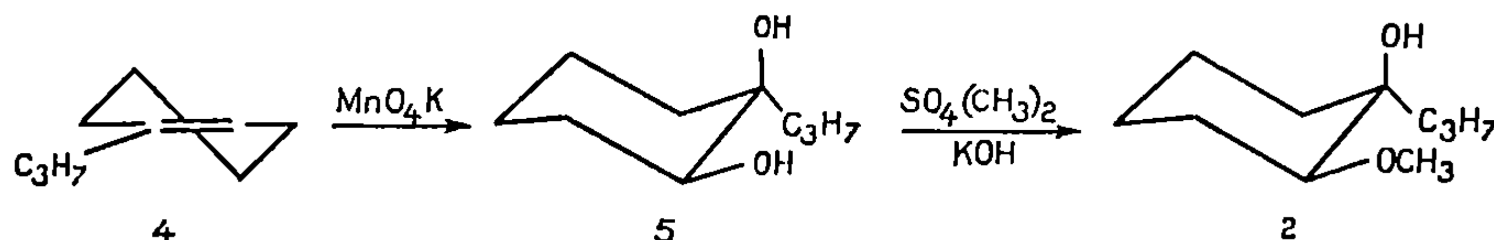


TABLEAU I.

Réactif nucléophile. R.	M.	Solvant.	Proportions %([a]). 2.	3.	Rdt global (%).	Constantes (°C/mm Hg).
H	LiAl	Éther	61	39	75	85/20
C_2H_5	MgBr	»	91	9	68	85-87/15
C_3H_7	»	»	88	12	100 ([d])	–
$CH_2=CH$	MgCl	THF	86	14	67	79-83/18
$CH_2=CH—CH_2$	»	Éther	73	27	71	92-98/20
$HC\equiv C—CH_2$	$Al_2/3$ Br	»	54	46	70	92-99/15
»	MgBr	»	88	12	100 ([d])	–
$CH_3—C\equiv C$	»	THF	58	42	70	91-98/15
$C_6H_5—C\equiv C$	»	»	50	50	71	145-152/1
$HC\equiv C$	»	»	50	50	62	94-101/15
»	KOH ([c])	»	80	20	100 ([d])	–
»	Li	NH_3 ([b])	98	2	100 ([d])	–
»	Na	»	93	7	95 ([d])	–
»	K	»	83	17	100 ([d])	–
»	Ca	»	90	10	90 ([d])	–
»	Ba	»	82	18	90 ([d])	–

([a]) Évaluées par chromatographie en phase gazeuse, avant distillation ou recristallisation; le temps de rétention, sur colonne D. E. G. S., est toujours plus court pour les composés du type 2.

([b]) La cétone est introduite dans le THF (environ 20 % par rapport au volume d'ammoniac), le tout maintenu à — 40°C. Les autres condensations sont effectuées à température ambiante, en présence d'un excès de réactif nucléophile (2 moles/mole de cétone). Durée variant de 1 à 4 h.

([c]) Condensation effectuée en utilisant 8 moles/mole de réactif : conditions sensiblement cinétiques, durée : 2 h.

([d]) Évalué par chromatographie en phase gazeuse, lors de condensations effectuées sur 10^{-3} mole.

TABLEAU II.

R ([a]).	2 δ(OH) (Hz).	3 δ(OH) (Hz).
H	241	268,5
C_3H_7	207	230,5
$CH_2=CH—CH_2$	222,5	245,5
$HC\equiv C—CH_2$	243,5	262
$HC\equiv C$	294	313
$C_6H_5—C\equiv C$	306	328

TABLEAU III.

R' ([b]).	δ(OCH_3) 6 (Hz).	δ(OCH_3) 7 (Hz).
H	175	188,5
CH_3	185	193
C_6H_5	180	193

Spectres enregistrés sur appareil « Varian » A 60; référence interne : T. M. S.

([a]) En solution environ normale, dans le D. M. S. O. deutérié.

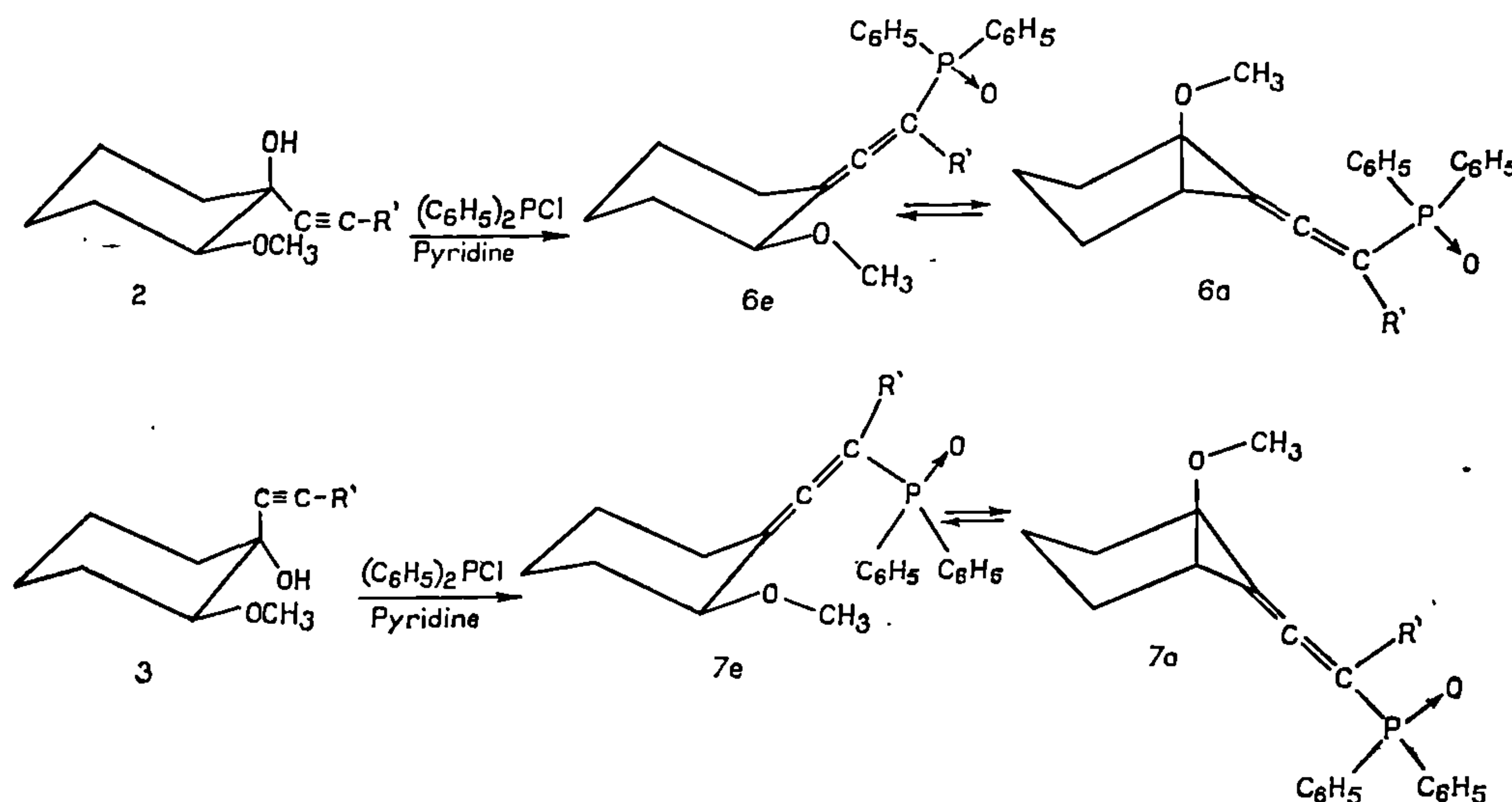
([b]) En solution dans le deutériochloroforme.

L'hydrogénation catalytique, suivie d'une comparaison par chromatographie en phase vapeur, a été employée comme moyen de corrélation des méthoxy-2 cyclohexanols tertiaires de même condensation en carbone ([6]).

Les méthoxy-2 cyclohexanols sont reliés aux cyclohexanols tertiaires par l'étude des déplacements chimiques des protons hydroxyliques, dans le DMSO (tableau II).

Une telle corrélation a déjà été signalée pour des cyclohexanols ([7]). Les protons de l'hydroxyle des cyclohexanols de type 2 résonnent systématiquement à champ fort.

Les cyclohexanols α-acétyléniques sont transformés en oxydes de phosphine alléniques diphénylés. L'examen en R. M. N. de ces oxydes permet d'effectuer leur corrélation ([8]).



Le déplacement vers les champs forts du signal des protons du groupe méthoxyle dans les oxydes de phosphine correspondant aux cyclohexanols 2 indique une proportion importante de conformère 6 *a* (tableau III).

L'anisotropie diamagnétique des phényles portés par le phosphore ne semble pas s'exercer sur le groupe méthoxyle de l'oxyde de phosphine dérivant des cyclohexanols 3; ceci résulterait également d'un poids important de conformère 7 *a*. Ces résultats semblent indiquer les faibles exigences stériques du groupe méthoxyle dans de telles structures, où il pourrait occuper la position axiale.

Cette tendance pourrait être renforcée dans la méthoxy-2 cyclohexanone, en raison des interactions dipolaires. La conformation 1 *a* permettrait de justifier la plupart des résultats observés lors des additions (alcool 2 prépondérant).

La formation de l'alcool 3 s'expliquerait par la contribution de la conformation 1 *e*. Le modèle cyclique, auquel on aurait pu s'attendre, permet également une justification des résultats observés pour les organométalliques saturés. La même stéréochimie observée dans le cas des organométalliques acétyléniques et de l'hydrure semble alors en contradiction avec l'ensemble des résultats connus en série cyclanique [([6]), ([9])].

Afin d'approfondir les hypothèses précédentes, l'étude des terbutyl-4 méthoxy-2 cyclohexanones est envisagée.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) D.-J. CRAM et F. A. ELHAFEZ, *J. Amer. Chem. Soc.*, 74, 1952, p. 5828.
(2) D.-J. CRAM et D.-R. WILSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1245.
(3) D. DRON, M.-L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1883.
(4) D. DRON, M.-L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 673.
(5) M.-F. CLARKE et L.-N. OWEN, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 315.
(6) J.-P. BATTIONI, M.-L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 976.
(7) F. ROCQUET, J.-P. BATTIONI, M.-L. CAPMAU et W. CHODKIEWICZ, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1449.
(8) A. SEVIN, W. CHODKIEWICZ et P. CADIOT, *Tetrahedron Letters*, 1967, p. 2975.
(9) A. V. KAMERNITZKY et A. A. AKHREM, *Tetrahedron*, 1962, p. 705.
(10) D. D. E. NEWMANN et L. N. OWEN, *J. Chem. Soc.*, 1952, p. 4713.

(*Équipe de Recherche du C. N. R. S.* n° 11,
*associée au Laboratoire de Recherche
de Chimie organique de l'E. N. S. C. P.*,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Synthèse et nitration d'alcoxythiazoles.*
Note (*) de M. **Alain Friedmann**, présentée par M. Georges Champetier.

On décrit la synthèse d'alcoxythiazoles et on précise que la nitration du méthoxy-2 thiazole conduit à l'obtention de deux isomères en position 4 et 5 du cycle.

Dans le cadre d'une étude physicochimique du cycle thiazolique, nous avons été amené à préparer les méthoxy-2, éthoxy-2, méthoxy-5 et éthoxy-5 thiazoles. Nous décrivons leurs modes de synthèse ainsi que leurs propriétés fondamentales.

1. Synthèses et propriétés physiques. — Les méthoxy-2 ([1]) et éthoxy-2 ([2]) thiazoles sont obtenus par chauffage durant 20 h de quantités équimoléculaires de bromo-2 thiazole ([3]) et de méthylate ou d'éthylate de sodium, dans l'alcool anhydre correspondant. Les méthoxy-5 et éthoxy-5 thiazoles sont obtenus par la même méthode à partir du bromo-5 thiazole ([4]) en ne chauffant que 2 à 3 h, en présence d'oxyde cuivrique et d'iodure de potassium. Le rendement en méthoxy-4 thiazole à partir du chloro-4 thiazole ([5]) est très faible (de l'ordre de 1 à 2 %) et n'est révélé que par la chromatographie en couche mince.

Thiazoles.	É (°C/mm Hg).	F (picrate) (°C).	Rdt %.
Bromo-2	$154/_9$ (litt. 144)	–	80 (litt. 75)
Bromo-5	$80/_{16}$	–	36 (litt. 26)
Chloro-4	165-166 (litt. 167)	174 (*)	80 (litt. 70)
Méthoxy-2	$58/_{20}$ (litt. 49)	90	66
Éthoxy-2	$62/_{20}$	82	75
Méthoxy-5	$66/_{12}$ (litt. 67)	–	70
Éthoxy-5	$70/_{15}$	–	50

(*) Iodométhylate.

On a décrit dans un précédent mémoire [([6]), ([7])] les spectres de masse d'alcoxythiazoles, enregistrés au moyen d'un appareil « A. E. I.-M. S. 9 ».

Les spectres de R. M. N. en solution dans CCl_4 ont été enregistrés sur un appareil « Varian A 60 ». Les concentrations en thiazole sont de l'ordre de 5 % en poids.

Les déplacements sont indiqués ici à titre analytique; ils sont exprimés en parties par million relativement au T. M. S. qui sert de référence interne.

Thiazoles.	H_2.	H_4.	H_5.
Bromo-2	–	7,56	7,3
Méthoxy-2	–	7,05	6,62
Éthoxy-2	–	7,1	6,56
Méthoxy-5	3,70	7	–

2. Nitration et analyses. — K. Ganapathi et K. D. Kulkarni ([1]) ont indiqué que la nitration du méthoxy-2 thiazole s'effectuait sur la position 5 du cycle.

D'autre part G. Asato ([8]) a noté que la nitration du méthyl-2 thiazole par le tétrafluoborate de nitronium et le trifluorure de bore conduisait à un mélange des deux isomères nitrés en 4 et 5, dans la proportion 3,6/1.

Nous avons réalisé la nitration du méthoxy-2 thiazole à 0° et avec un mélange sulfonitrique (70 % H_2SO_4 et 30 % HNO_3); en fin de réaction on extrait au chloroforme ou à l'éther de pétrole, on sèche et analyse les produits de réaction. On obtient un mélange de 75 % de méthoxy-2 nitro-5 (obtenu par synthèse indirecte, F 52°C) et 25 % de méthoxy-2 nitro-4.

Ces pourcentages ont été déterminés par analyse chromatographique en phase gazeuse sur un appareil « Aérograph Hi Fy » à ionisation de flamme, modèle 600 *c*.

La colonne utilisée est une colonne de silicone « SE 30 », de 1,50 m de long; la température est de 170°C, la pression d'entrée de 1 kg/cm², le débit d'azote R de 20 ml/mn et le débit d'hydrogène de 25 ml/mn.

L'utilisation de la chromatographie sur couche mince de silice nous a permis de confirmer qualitativement les résultats précédents.

Le méthoxy-5 thiazole se nitre, à froid et au mélange sulfonitrique, en position 4 du cycle, avec un rendement de 75 % (F 132°); enfin on a noté que la nitration du chloro-4 thiazole ([9]) se fait avec un rendement très faible, ce dérivé n'est révélé que par la chromatographie en couche mince.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

([1]) K. Ganapathi, F. A. S. et K. D. Kulkarni, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 37, 1953, p. 763.
([2]) G. Klein et B. Prijs, *Helv. Chim. Acta*, 37, 1954, p. 2057.
([3]) K. Ganapathi, K. et A. Venkataraman, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, A, 22, 1954, p. 362.
([4]) H. C. Beyerman, P. H. Berben et J. S. Bontekoe, *Rec. Trav. Chim.*, 73, 1954, p. 325.
([5]) P. Reynard, M. Robba et R. C. Moreau, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1952, p. 1735.
([6]) G. Salmona, A. Friedmann, G. Curet, G. Phan Tan Luu et J. Metzger, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969 (à paraître).
([7]) A. Friedmann, G. Salmona, G. Phan Tan Luu et J. Metzger, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 273.
([8]) G. Asato, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2544.
([9]) A. Friedmann, Travaux en cours.

(*Laboratoire de Structure et Réactivité
en série hétérocyclique
associé au C. N. R. S.,
Département de Chimie organique,
Faculté des Sciences,
traverse de la Barasse,*
13-*Marseille*, 13e, *Bouches-du-Rhône*.)

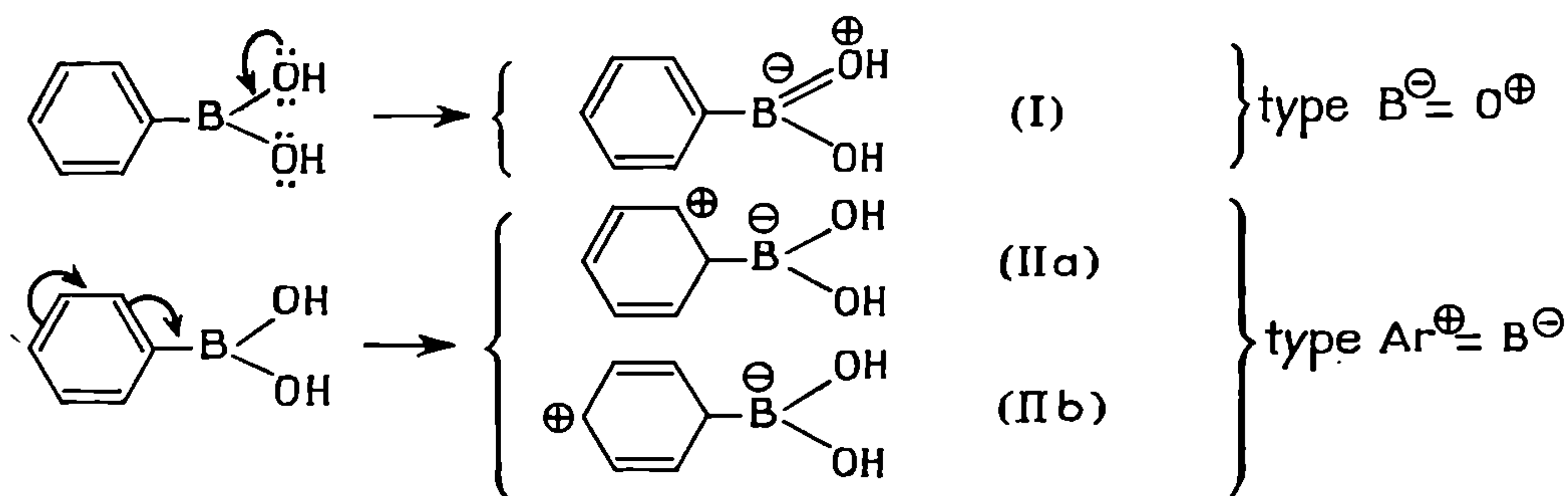
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les spectres ultraviolets des acides arylboroniques. Sur la nature des liaisons* BC *et* BO, *et l'existence de nouveaux types de conjugaison dus aux atomes à lacune électronique.* Note (*) de M. **Dang Quoc Quan**, transmise par M. Henri Normant.

L'étude des spectres conduit à regarder les acides arylboroniques comme une résonance hybride de formes mésomères $Ar^{+}{=}B^{-}$ et $B^{-}{=}{}^{+}OH$, responsable de l'effet bathochrome et hyperchrome du groupement B $(OH)_2$. On peut considérer la lacune d'un doublet électronique [/////] comme un chromophore, et envisager de nouveaux types de conjugaison : entre électrons π ou *n* et une lacune électronique, π-[/////] et *n*-[/////].

Les spectres ultraviolets des acides arylboroniques ont été peu étudiés. Certains auteurs attribuent l'absorption ultraviolette au groupement $B^{-}{=}{}^{+}OH$, d'autres au groupement ArB ([1a]). En relation avec les études métaboliques sous la direction du Professeur F. Caujolle, nous avons examiné les spectres ultraviolets d'une série d'acides arylboroniques en fonction de leur structure (*voir* tableau, de 1 à 10).

Ces spectres présentent l'allure générale des composés aromatiques : une bande de forte intensité vers 210-240 mμ (ε_m 8 000-14 000) et une série de bandes de moyenne intensité plus ou moins mal résolues vers 260-280 mμ (ε 400-2 600). L'introduction du groupement borono B $(OH)_2$ dans l'arène produit un effet bathochrome et hyperchrome pour les deux sortes de bandes; l'effet est supérieur à celui du méthyl, comparable à celui du méthoxy, inférieur à celui du carboxy (*voir* 1, 2; 1, 3; 1,6; 1,9 dans le tableau). On peut regarder les bandes de moyenne intensité comme des bandes B; la bande de forte intensité comme une bande E, si l'on considère $B(OH)_2$ comme auxochrome, ou comme une bande K, si l'on considère $B(OH)_2$ comme chromophore.

Les effets bathochrome et hyperchrome s'expliquent bien par l'effet mésomère. L'atome de bore trivalent présente une lacune d'un doublet électronique, et tend à attirer vers lui une paire d'électrons, soit électrons *n* de l'atome d'oxygène, soit électrons π du noyau aromatique.



On a ainsi une extension du système conjugué par délocalisation des électrons π ou n, d'où une énergie d'excitation plus faible, donc une augmentation de la longueur d'onde d'absorption λ_m; l'intervention de formes plus polaires que celles de l'arène initial, comme II b, augmente l'intensité d'absorption ([2]).

La contribution des formes I ($B^{\ominus} = O^{\oplus}$) doit être relativement faible, la délocalisation des électrons n étant plus difficile que celle des électrons π. Expérimentalement, l'absence d'électrons π (acide cyclohexylboronique, ou acide orthoborique) réduit l'absorption ultraviolette à de faibles valeurs (*voir* tableau).

TABLEAU.

Spectres ultraviolets des acides arylboroniques et de composés apparentés.

Nos.	Composé.	Solvant.	λ_{m1}.	ε_{m1}.	λ^*_{m2}.	ε_{m2}.
1.....	C_6H_6	EtOH 95°	203	8 000	255	230
2.....	C_6H_5—$B(OH)_2$	»	219	11 000	267	480
3.....	CH_3—C_6H_5	»	206	7 200	263	270
4.....	*o*-CH_3—C_6H_4—$B(OH)_2$	»	210	8 300	270	530
5.....	*p*-CH_3—C_6H_4—$B(OH)_2$	»	206	7 900	263	390
6.....	CH_3—O—C_6H_5	»	218	8 000	271	1 900
7.....	*o*-H_3C—O—C_6H_4—$B(OH)_2$	»	225	8 200	280	2 600
8.....	*p*-H_3C—O—C_6H_4—$B(OH)_2$	»	236	12 500	272	1 200
9.....	HOOC—C_6H_5	»	225	9 800	272	860
10.....	*p*-HOOC—C_6H_4—$B(OH)_2$	»	232	14 000	280	1 050
11.....	C_6H_{11}—$B(OH)_2$	»	204	20	–	–
12.....	C_6H_{11}—$B(OH)_2$	C_6H_{12}—MeOH(98/2)	216	15	–	–
13.....	$B(OH)_3$	C_6H_{12}—MeOH(98/2)	227	25	–	–

(*) Pic le plus élevé d'une structure fine.

Les spectres sont réalisés avec la collaboration technique de F. Sournies.

La contribution des formes $B^- = O^+$ est confirmée par les spectres infrarouges : existence, pour tous les acides arylboroniques du tableau, d'une bande forte et constante vers 1350 cm^{-1} ([3]).

La contribution des formes II ($Ar^+ = B^-$) est certaine et doit être prédominante, puisque en l'absence du groupement $B(OH)_2$ on a observé une absorption intense vers 225 mμ pour les triarylboranes ([1a]). De telles formes ont été proposées par d'autres voies : études chimiques ([1b]), mesures de moments dipolaires ([3]), spectres R. M. N. ([1c]), pour divers composés borés aromatiques.

On peut considérer les faits d'un autre point de vue. Des alkylboranes tels que R_3B, bien que ne comportant en principe que des liaisons σ, présentent une nette absorption ultraviolette ($\lambda_m \sim 215$-230 mμ, $\varepsilon_m \sim 200$) ([1a]). On peut donc considérer la lacune d'un doublet électronique de l'atome de bore comme un chromophore au même titre que les

électrons π des liaisons multiples, ou les électrons n non liants des hétéroatomes comme O, S, N, ... ([2]). La lacune électronique constitue en fait une insaturation comme les liaisons multiples. On peut représenter la lacune d'un doublet électronique par un rectangle hachuré de côtés 2 et 1 : [/////].

En conséquence, au même titre que les conjugaisons π-π (comme C=C—C=C, ⟨O⟩—C=C, ...), et les conjugaisons π-n (comme dans ⟨O⟩—OH, ⟨O⟩—NH_2, ...) on peut considérer des conjugaisons π-[/////] (pi-lacune électronique) comme dans les vinylboranes, les arylboranes; des conjugaisons n-[/////] comme dans les acides alkylboroniques, les halogénoboranes; enfin des conjugaisons π-[/////]-n, comme dans les acides arylboroniques. Le terme « conjugaison » est pris ici dans le sens large d'interaction électronique entre groupes voisins, et pourrait s'appeler aussi « jumelage vicinal ».

Ce travail a été réalisé sous la direction de M. le Professeur F. Caujolle.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

([1]) M. F. Lappert, *Boron carbon compounds*, dans E. L. Muetterties, *Chemistry of boron and its compounds*, Wiley, New-York, 1967 : (*a*) p. 510-512; (*b*) p. 495-500; (*c*) p. 507-510.

([2]) R. M. Silverstein et G. C. Bassler, *Identification spectrométrique des composés organiques* (adaptation française), Masson, Paris, 1968, p. 122-142.

([3]) L. J. Bellamy, W. Gerrard, M. F. Lappert et R. L. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 2412, et références citées.

(*Faculté de Médecine et de Pharmacie,*
Chaire de Pharmacie chimique
et Pharmacodynamie,
31, *allées Jules-Guesde,*
31-*Toulouse* 04, *Haute-Garonne.*)

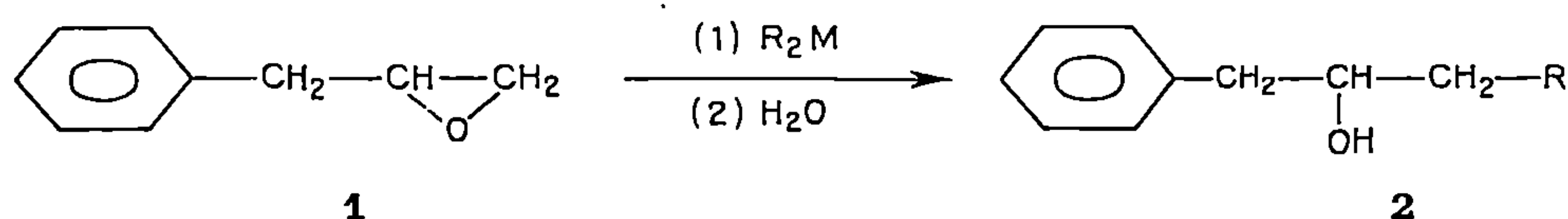
CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'ouverture d'un époxyde dissymétrique par les dérivés organométalliques.* Note (*) de MM. **Gérard Boireau**, **Jean-Louis Namy**, **David Abenhaïm**, Mme **Érica Henry-Basch** et M. **Pierre Fréon**, présentée par M. Henri Normant.

Le choix du phényl-1 époxy-2.3 propane permet de mettre en évidence le sens de l'ouverture du cycle époxydique. Il peut en effet se trouver quantitativement inversé selon l'organométallique utilisé. R_2Mg, $Allyl_2Mg$, $Allyl_2Zn$ conduisent à l'alcool issu de l'attaque normale, tandis que $(CH_3)_3Al$ donne l'autre ouverture.

La réactivité de différents organométalliques, tels que magnésiens, zinciques, cadmiens et aluminiques, vis-à-vis des époxydes a déjà été étudiée [(1), (2)]. Un certain nombre de résultats ont déjà été acquis quant à la réactivité de l'oxyde de styrène vis-à-vis de ces organométalliques [(1) à (4)]. Il nous a semblé nécessaire d'envisager un époxyde moins dissymétrique, sans liaison C—O benzylique, tel que le phényl-1 époxy-2.3 propane, où le noyau benzénique n'est plus en α par rapport au pont époxydique, mais qui permet encore l'étude d'effets électroniques de substituants sur le noyau benzénique.

Dans tous les cas, pour éviter des réactions plus complexes et en particulier la formation d'halohydrines en présence d'halogénures métalliques, les organométalliques utilisés ont tous été préparés exempts d'halogénures. Nous avons utilisé : R_2Mg et $Allyl_2Mg$ débarrassés de MgX_2 par action du dioxanne, $Allyl_2Zn$ obtenu par réaction d'échange avec l'organoborique correspondant (5) et $(CH_3)_3Al$ commercial.

A. Organomagnésiens et organozinciques aliphatiques et allyliques. — *a. Réactivité.* — Le schéma de la réaction est le suivant :



M = (Mg, Zn),
R = CH_3—, C_2H_5—, $CH_2=CH—CH_2$—.

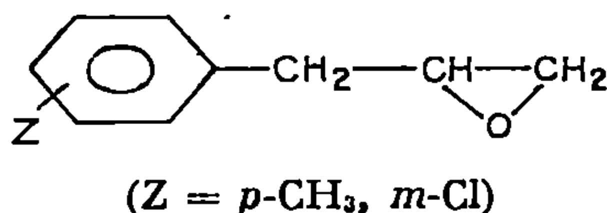
Organométallique.	Concentration en R—M/litre.	Solvant.	Rendement en alcool **2** (%).
Me_2Mg	0,09	Éther + dioxanne	10
Et_2Mg	0,4	» + »	24
$Allyl_2Mg$	0,35	» + »	91
$Allyl_2Zn$	0,9	Éther	15

Les réactifs sont utilisés dans les proportions de 1 à 1,2 liaison R—M par mole d'époxyde.

Ces réactions ont été effectuées à + 35°C pendant 2 h. Elles sont univoques et l'étude en C. P. G. montre deux pics, l'un correspondant à l'époxyde inattaqué, l'autre à l'alcool d'ouverture **2**.

Avec le diméthylmagnésium, le diéthylmagnésium et le diallylzinc, la réaction, dans les conditions expérimentales décrites, est loin d'être totale, elle est nulle avec le diéthylzinc. Par contre, le diallylmagnésium réagit presque quantitativement.

b. Étude des effets électroniques. — Pour cette étude nous avons été amenés à préparer les époxydes suivants :



(Z = p-CH_3, m-Cl)

La substitution ne modifie pas qualitativement les résultats, mais permet de réaliser des réactions compétitives. Le diéthylmagnésium, le diallylmagnésium et le diallylzinc ont été amenés à réagir vis-à-vis d'un mélange équimoléculaire d'époxydes non substitué et substitué.

Le mélange des alcools d'ouverture est ensuite analysé en C. P. G.

Organométallique (Solvant).	Z-C₆H₄—CH₂—CH—CH₂ (O)	Rapport des rendements en alcools d'addition $\frac{R'(Z)}{R'(H)}$.
Et_2Mg (éther + dioxanne)	Z = (p-CH_3)	1,13
	Z = (m-Cl)	0,77
$Allyl_2Mg$ (éther + dioxanne)	Z = (p-CH_3)	1,19
	Z = (m-Cl)	0,67
$Allyl_2Zn$ (éther)	Z = (p-CH_3)	1,20
	Z = (m-Cl)	0,63

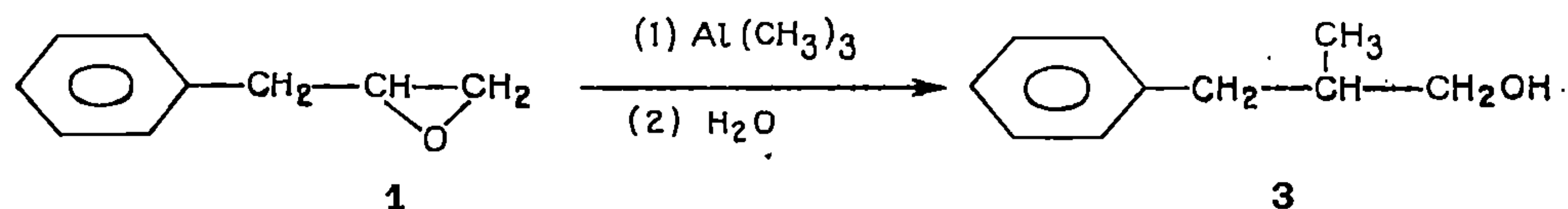
Aussi bien avec les organomagnésiens qu'avec l'organozincique, le méthyle exerçant un effet donneur accélère la réaction et le chlore en méta exerçant un effet attracteur, la ralentit.

Des études sont en cours pour déterminer les constantes ρ de Hammett de ces réactions, ainsi que la cinétique de la réaction du diallylzinc vis-à-vis du phényl-1 époxy-2.3 propane.

B. Réaction du triméthylaluminium. — *a. Réactivité.* — Contrairement aux organométalliques précédemment cités, le triméthylaluminium donne uniquement l'autre ouverture du pont époxyde selon le schéma (tableau I).

Ici encore les réactions sont univoques, et l'étude en C. P. G. montre deux pics, l'un correspondant à l'époxyde inattaqué, l'autre à l'alcool d'ouverture **3**.

TABLEAU I.



Rapport $\frac{(CH_3)_3Al}{\text{époxyde}}$.	Rendement en alcool 3 (%).
1	0
1,5	56
2	100

Temps de réaction : 4 h; solvant : cyclohexane; température : 0°C; concentration en époxyde : 0,25 mole/l.

D'autre part, on peut remarquer que la réaction ne débute qu'avec une quantité d'aluminique supérieure à une mole par mole d'époxyde et devient quantitative avec 2 moles.

b. Étude des effets électroniques. — Ces époxydes substitués conduisent encore ici au même alcool d'ouverture que l'époxyde non substitué, c'est-à-dire à l'alcool primaire 3. L'influence des effets électroniques est identique à celle qui se manifeste dans le cas des organométalliques précédemment cités.

TABLEAU II.

Z—C₆H₄—CH₂—CH—CH₂ (époxyde, O)

	Rapport des rendements en alcools d'addition $\frac{R'(Z)}{R'(H)}$.
Z = (*p*-CH_3)	9
Z = (*m*-Cl)	0,01

$$\text{Rapport } \frac{\text{aluminique}}{\text{époxyde substitué} + \text{époxyde non substitué}} = 1,3.$$

CONCLUSIONS. — Dans les réactions que nous avons étudiées, on constate une inversion quantitative du sens de l'ouverture si l'organométallique est un aluminique.

Des études sont en cours afin de préciser les différents aspects et les mécanismes de ces réactions.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) KHARASCH et REINMUT, *Grignard reactions of nonmetallic substances*, 1954, chap. XIV, p. 961.

(2) J. DENIAU, E. HENRY-BASCH et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1560.

(3) D. ABENHAÏM, E. HENRY-BASCH et P. FRÉON, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 655.

(4) J. L. NAMY, E. HENRY-BASCH et P. FRÉON, Communication orale aux *Journées de Chimie*, septembre 1969.

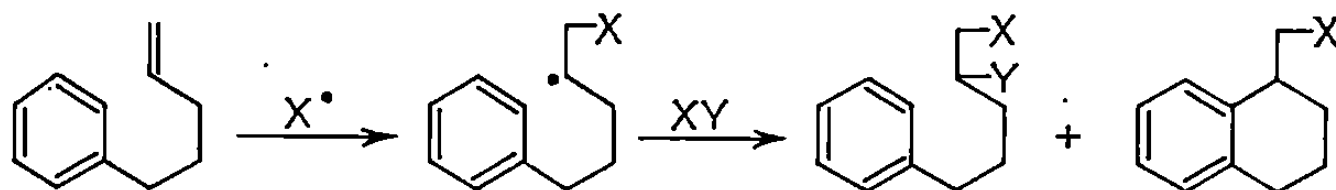
(5) K. H. THIELE et P. ZDUNNECK, *J. Organomet. Chem.*, 4, 1965, p. 10.

(*Laboratoire de Synthèse organique, Faculté des Sciences,*
Bâtiment 411,
91-*Orsay, Essonne.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Cyclisations oxydantes d'oléfines aromatiques par le peroxyde de benzoyle.* Note (*) de MM. **Marc Julia** et **Daniel Mansuy**, présentée par M. Henri Normant.

Des oléfines β ou γ aromatiques sont transformées par le peroxyde de benzoyle en benzoates tétraliniques.

L'addition radicalaire de certaines molécules sur le phényl-5 pentène-1 conduit à des mélanges de produits d'addition simple et d'addition cyclisante ([1]) résultant de la compétition entre le transfert et l'attaque du noyau :



D'autre part, on sait que le radical benzoyloxy s'additionne efficacement sur les doubles liaisons [([2]), ([3])]. Des cyclisations oxydantes d'oléfines portant en position convenable un noyau benzénique ont pu être réalisées par action de l'acide trifluoroperacétique ([4]) ou des sels mercuriques [([5]), ([6])]. Des cyclisations de polyoléfines ont été réussies avec le peroxyde de benzoyle en présence de sels de cuivre ([7]).

Nous avons étudié l'action du peroxyde de benzoyle sur le phényl-5 pentène-1, 1 *a*, le méthyl-2 phényl-5 pentène-1, 1 *b* et le méthyl-2 phényl-5 pentène-2, 6, préparés de façon classique [([8]), ([9]), ([10])]. Pour identifier les produits de réaction, nous avons préparé des échantillons authentiques de :

— phényl-5 pentanol-1, 3 *a* ([8]), hydroxyméthyl-1 tétraline, 2 *a*, par réaction de Darzens sur l'α-tétralone et réduction de l'aldéhyde formé ([11]), phényl-5 pentène-1 ol-3, 4 *a*, par une réaction de Grignard décrite ([12]), benzyl-1 tétraline, 5 *a*, par action du magnésien du chlorure de benzyle sur l'α-tétralone suivie de l'hydrogénation de l'alcool obtenu ([13]);

— méthyl-2 phényl-5 pentanol-1, 3 *b*, $C_{12}H_{18}O$, $É_{0,2}$ 92°C, n_D^{20} 1,5091, et hydroxyméthyl-1 méthyl-1 tétraline, 2 *b*, $C_{12}H_{16}O$; R. M. N. : un singulet (CH_3) à $1{,}23.10^{-6}$, un CH_2 portant l'hydroxyle formant quadruplet à $3{,}65.10^{-6}$, obtenus par réduction des esters correspondants ([14]), méthyl-2 phényl-5 pentène-1 ol-3, 4 *b*, par réaction du grignard du bromo-1 phényl-2 éthane sur la méthacroléine, benzyl-1 méthyl-1 tétraline, 5 *b*, $C_{18}H_{20}$, par action de la méthylbenzylcétone sur le magnésien du bromo-1 phényl-3 propane et cyclisation par l'acide phosphorique de l'alcool obtenu;

— diméthyl-1.1 tétralol-2, 7, F 90°C ([15]), méthyl-4 phényl-1 pentanol-3, 8, d'après une méthode décrite ([16]). Enfin la diméthyl-1.1

phényl-2 tétraline, 9, a été isolée du mélange réactionnel en chromatographie phase vapeur (CPV) préparative et caractérisée par ses spectres infrarouge et R. M. N.

Le mode opératoire a consisté à porter à 80°C pendant 48 h, l'oléfine et le peroxyde dans le solvant (acétonitrile ou benzène). Les esters obtenus ont été saponifiés et le mélange résultant examiné en CPV avec étalonnage interne. Les produits formés ont été isolés en CPV préparative et comparés aux authentiques.

Le tableau rassemble les résultats obtenus avec les proportions CH_3CN/oléfine/peroxyde = 80/10/1 [17].

1	2	3	4	5 [18]
R = H a	22%	6%	12%	22%
R = Me b	42%	4%	4%	16%
6	7	8		9
	70%	4%		1,5%

L'emploi du benzène comme solvant donne des résultats analogues.

On constate que les produits d'addition cyclisante, 2 *a*, 2 *b*, 7, se forment bien dans les trois cas étudiés. Ils sont accompagnés d'un peu d'un produit, 3 *a*, 3 *b*, 8, qui résulterait d'une hydratation anti-Markovnikoff de la double liaison, due probablement à l'arrachement d'un hydrogène du milieu par le radical intermédiaire. On isole aussi des alcools éthyléniques, 4 *a*, 4 *b*, provenant de l'attaque en α et des quantités, parfois notables, de carbures, 5 *a*, 5 *b*, 9, résultant de l'addition cyclisante du radical phényle.

L'étude des facteurs de la réaction (proportions oléfine-peroxyde-solvant) a montré que la proportion des benzoates augmente avec le rapport oléfine/peroxyde. Avec des solutions plus diluées dans l'acétonitrile, on isole des nitriles d'addition simple et d'addition cyclisante qui feront l'objet d'une autre communication.

On constate une très grande différence de comportement des oléfines. Il semble que le radical benzoyloxy s'additionne d'autant mieux que l'olé-

fine est plus substituée (ce phénomène est à l'étude). Ainsi la réaction de l'oléfine trisubstituée est remarquablement sélective; on a une préparation commode de tétralols substitués tels que 7.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

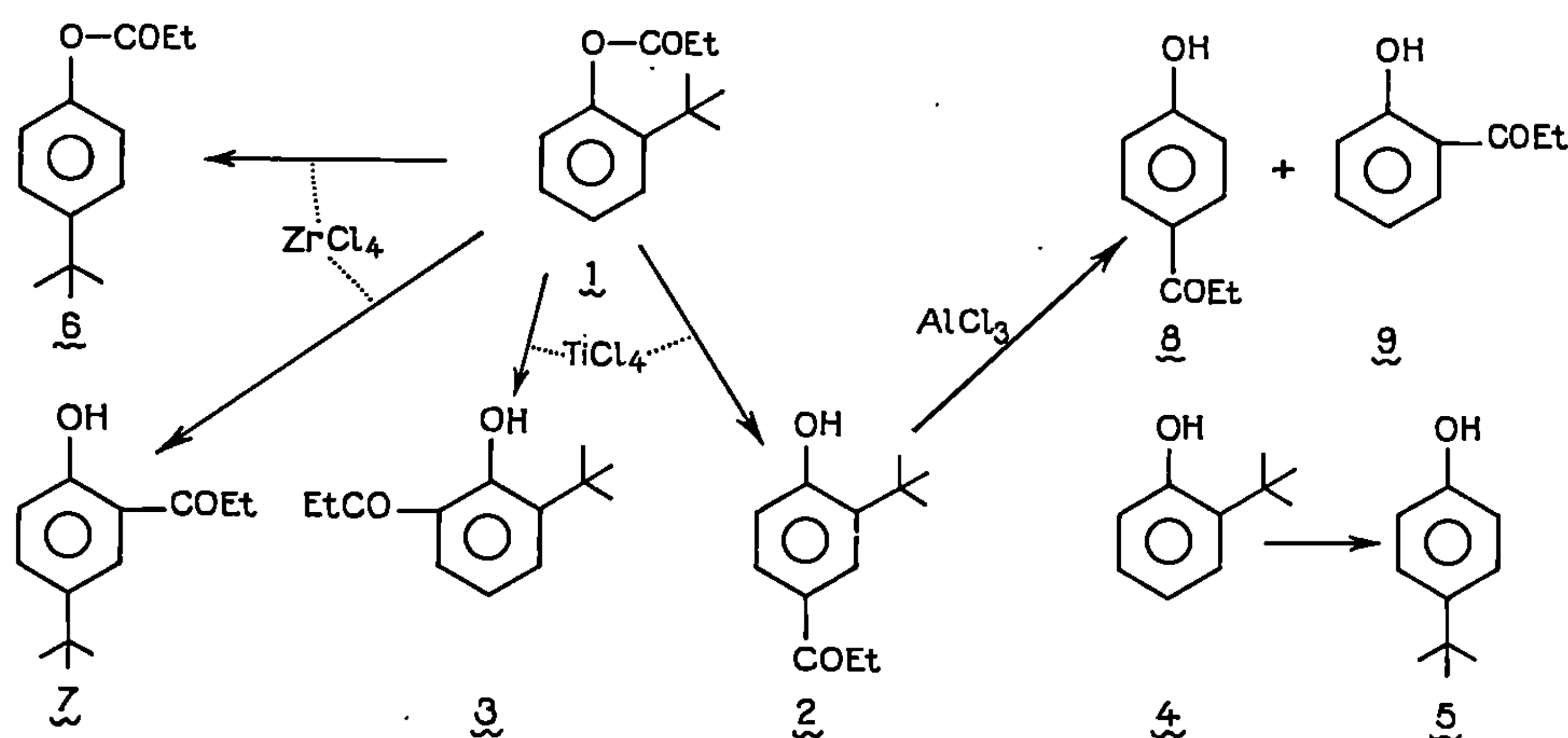
([1]) M. Julia et J. C. Chottard, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3691.
([2]) E. C. Kooyman et E. Farenhorst, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 70, 1951, p. 867.
([3]) J. K. Kochi, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 1962, p. 1572.
([4]) A. J. Davidson et R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 5404.
([5]) M. Julia, E. Colomer et S. Julia, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 2397.
([6]) M. Julia et R. Labia, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 1492.
([7]) R. Breslow, J. T. Groves et S. S. Olin, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 4717; R. Breslow, S. S. Olin et J. T. Groves, *Ibid.*, 1968, p. 1837.
([8]) J. V. Braun, H. Deutsch et A. Schmatloch, *Chem. Ber.*, 45, 1912, p. 1246.
([9]) G. J. Nikishin et V. D. Vorobiev, *Neftekhimiya*, 6, 1966, p. 186; *Chem. Abstr.*, 65, 1966, p. 7113 *b*.
([10]) M. M. Martin et G. J. Gleicher, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 233.
([11]) R. Huisgen et G. Seidl, *Chem. Ber.*, 96, 1963, p. 2740.
([12]) R. Delaby, *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 1248.
([13]) Zdenek J. Vejdelek et Bohumil Kakac, *Chem. Listy*, 49, 1955, p. 82; *Chem. Abstr.*, 49, 1955, p. 5412 *e*.
([14]) J. C. Chottard, M. Julia et J. M. Salard, *Tetrahedron* (sous presse).
([15]) J. A. Hill, A. W. Johnson, T. J. King, S. Natori et S. W. Tam, *J. Chem. Soc.*, 1965, p. 361.
([16]) Marston T. Bogert, D. Davidson et P. Max. Apfelbaum, *J. Amer. Chem. Soc.*, 56, 1934, p. 959.
([17]) Les rendements sont donnés en moles par moles de peroxyde de départ.
([18]) A côté des carbures cycliques, il se forme de petites quantités de carbure non cycliques (spectre infrarouge).

(Laboratoire de Synthèse des Produits naturels, E. N. S. C. P., 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la réaction de Fries. Acylphénols obtenus dans la transposition du propionate de tertio-butyl-2 phényle.* Note (*) de MM. **Robert Martin** et **Jean-Marie Betoux**, présentée par M. Henri Normant.

La migration ortho-para et même l'élimination du groupe *t*-butyle peut précéder ou accompagner la transposition de Fries. $TiCl_4$ et $ZrCl_4$ orientent différemment la réaction.

Nous avions montré antérieurement [1] que la transposition de Fries, dans les propionates de phénylalcoylés, conduisait à des ortho- et para-propionylphénols, les premiers étant les plus stables. Parmi les agents



Phénol mis en œuvre.	Conditions expérimentales.	Solvants.	Catalyseurs.	Tert-butyl-4 phénol (%).	Tert-butyl-2 phénol.
Tert-butyl-2 phénol.	8 jours à 20°	CH_3NO_2	$TiCl_4$	86,1	0
	8 »	»	$AlCl_3$	33,2	0
	8 »	»	$FeCl_3$	9,0	0
				Tert-butyl-2 propionyl-4 phénol (%).	Propionyl-4 phénol (%).
Tert-butyl-2 propionyl-4 phénol.	8 jours à 20°	CH_3NO_2	$AlCl_3$	62,6	34,1
	8 »	»	$FeCl_3$	87,7	–
	8 »	»	$TiCl_4$	97,5	–
				Propionyl-4 phénol (%).	Propionyl-2 phénol (%).
Tert-butyl-2 propionyl-4 phénol.	15 mn à 170°	–	$AlCl_3$	66,1	13,2

Transposition de Fries du propionate de tert-butyl-2 phényle.

Conditions expérimentales.	Solvants.	Catalyseurs.	Tert-butyl-2 propionyl-4 phénol (%).	Tert-butyl-4 propionyl-2 phénol (%).	Tert-butyl-2 propionyl-6 phénol (%).
1 jour à 20°	CH_3NO_2	$TiCl_4$ (2/1)	71,4	–	–
			72,2	–	–
			80,8	–	–
1 »	$(CH_3)_2CO$	» »	On récupère l'ester de départ		
2 jours à 20°	CH_3NO_2	» »	61,0	–	–
4 »	»	»	50,9	–	–
8 »	»	»	41,6	–	–
			38,0	–	–
8 »	»	» (1/1)	32,1	–	–
8 »	»	$SnCl_4$	13,4	49,0	–
2 »	»	$AlCl_3$	–	52,5	–
8 »	$C_6H_5NO_2$	»	2,9	–	–
8 »	CH_3NO_2	»	–	44,7	–
8 »	»	$FeCl_3$	–	52,5	–
8 »	»	$ZrCl_4$	–	71,0	–
2 h à 60°	–	$TiCl_4$	20,9	–	17,0
2 h à 100°	–	»	7,8	–	21,0

d'isomérisation, $TiCl_4$ favorisait l'orientation en ortho. La transposition pouvait être accompagnée de migration d'alcoyle.

Nous avons élargi ce travail par de nouvelles expériences en choisissant le propionate de *t*-butyl-2 phényle 1, et en effectuant la réaction à 20° en solution dans le nitrométhane. En présence de $TiCl_4$, on obtient le phénol 2, acylé en para. Ce résultat n'était pas évident, car nous avions établi antérieurement que ce catalyseur favorisait, en l'absence de solvant, les isomères acylés en ortho. Ce sont certainement les conditions plus douces de la réaction en solution qui déterminent cette orientation. En effet, entre 60 et 100°, en l'absence de solvant, l'ester 1 est effectivement transposé en phénol 3, acylé en ortho. En solution, le phénol 2 est stable et ne s'isomérise pas en 3 sous l'influence de $TiCl_4$.

Le groupe *t*-butyle s'est montré peu stable. Il peut s'éliminer sous l'influence de $AlCl_3$, ce qui transforme le phénol acylé 2 en un mélange d'ortho- et de parapropionylphénols 8 et 9. Il peut se produire d'autre part une migration du groupe d'ortho en para. Le *t*-butyl-2 phénol 4, placé dans les conditions de la réaction de Fries, se transforme en phénol 5. Cette même transposition peut se réaliser avec l'ester 1 en présence de $ZrCl_4$ et fournit le propionate de *t*-butylphényle 6.

Enfin, cette migration peut accompagner la transposition de Fries pour donner le *t*-butyl-4 propionyl-2 phénol 7, si l'on emploie $ZrCl_4$ dans le nitrométhane.

La nature du catalyseur est donc déterminante dans le nitrométhane. Avec $TiCl_4$, l'acylation, donnant 2 ou 3, prime la migration du groupe *t*-butyle, tandis que l'inverse se produit (de 1 vers 7) lorsqu'on utilise $ZrCl_4$.

Nous avons utilisé généralement les proportions catalyseur/ester décrites par d'Ans et Zimmer [2]. Certains rapports particuliers figurent à la suite du nom du catalyseur dans le tableau.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) KRAUSZ et MARTIN, *Comptes rendus*, 256, 1963, p. 5594; MARTIN, *Thèse Ingénieur C. N. A. M.*, Paris, 1961; *Thèse de Docteur-Ingénieur*, Paris, 1964.

(2) D'ANS et ZIMMER, *Chem. Ber.*, 85, 1952, p. 585.

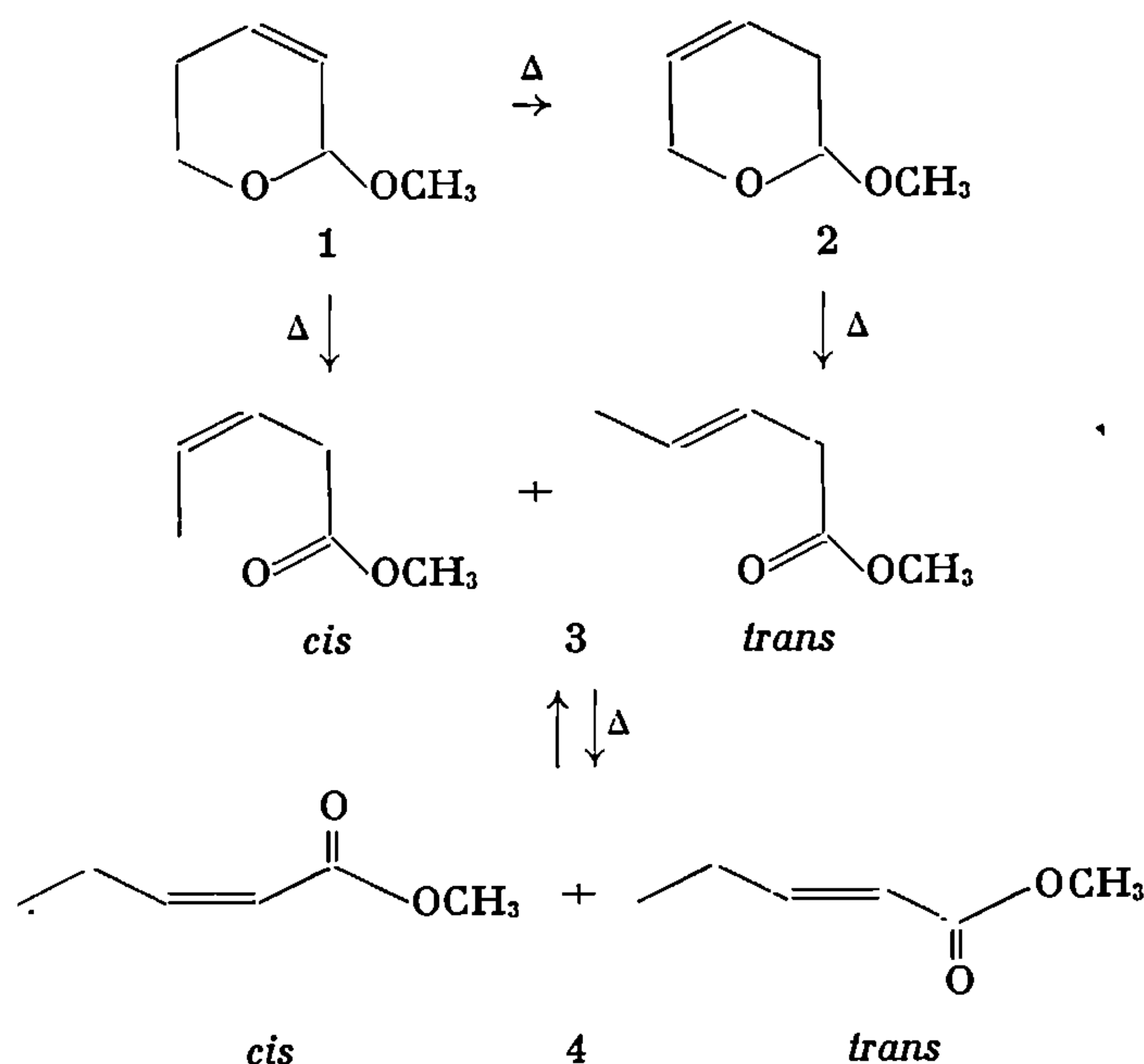
(*Société Clin-Byla*, 91-*Massy*, *Essonne*.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation thermique de méthoxy-2 dihydropyrannes.* Note (*) de Mme **Michèle Lissac-Cahu** et **Gérard Descotes**, présentée par M. Henri Normant.

Le chauffage entre 200 et 300°C de méthoxy-2 dihydro-5.6 et 3.6 α-pyrannes 1 et 2 conduit au pentène-3 oate de méthyle 3 qui subit ensuite une transposition en esters conjugués 4.

Diverses réactions de transferts intramoléculaires d'hydrogène en série tétrahydro et dihydropyrannique ont été observées en milieu acide (1) et sur alumine (2), permettant des isomérisations de trialcoyl-2.2.6 tétrahydropyrannes en cétones saturées et des transferts de doubles liaisons pour les dihydropyrannes.

Le chauffage du méthoxy-2 dihydro-5.6 α-pyranne 1 ou du méthoxy dihydro-3.6 α-pyranne 2, obtenus selon (3) permet de préparer avec des rendements satisfaisants le pentène-3 oate de méthyle *cis* + *trans* 3. L'apparition d'esters conjugués 4 n'est observée que par un chauffage prolongé des esters non conjugués 3 qui conduit à un équilibre déjà étudié par (4). Les isomères géométriques pour 3 et 4 décelables par R.M.N., n'ont pas été séparés.



Les conditions opératoires d'obtention de 3 à partir de 1 sont précisées dans le tableau I et les estimations sont données d'après la chromatographie en phase gazeuse du mélange réactionnel (colonne « Carbowax » à 130°C).

TABLEAU I.

Essais.	Température (°C).	Durée (mn).	% 1.	% 3.	% 4.
1.....	215	15	96	4	–
		30	88	12	–
		60	77	23	–
		90	68	32	–
		120	55	45	Traces
		180	35	50	15
		240	Traces	68	32
		300	–	45	55
		360	–	55	55
2.....	240	15	63	87	–
		30	25	65	10
		60	Traces	72	28
		90	–	52	48
		120	–	45	55
		360	–	45	55
3.....	275	5	44	56	Traces
		10	10	78	15
		20	Traces	62	38
		30	–	51	49
		40	–	46	55
		60	–	45	55

Cette isomérisation est à rapprocher de la transformation radicalaire du méthoxy-2 tétrahydropyranne en valérate de méthyle obtenu selon (5), par chauffage prolongé à 120°C du méthoxy-2 tétrahydropyranne en présence de peroxyde de tertiobutyle.

On peut de façon analogue envisager un transfert simultané de la double liaison avec la migration d'hydrogène puisque 1 ne conduit pas à l'ester conjugué 4 normalement attendu.

La perte d'hydrogène sur le carbone anomère est observée dans le spectre de masse de 1 et 2 qui fait apparaître un pic P-1 dont l'intensité est très supérieure à celle du pic parent P. L'étude par spectrométrie de masse de divers alcoxy-2 tétrahydropyrannes deutériés (D-3, D-4 et D-6) a permis à Djerassi (6) de montrer que l'hydrogène éliminé dans ce processus provient du centre anomère.

TABLEAU II.

Température (°C).	Durée (mn).	% 3. à partir de 1.	% 3. à partir de 2.
210	10	0,5	14
	20	1,5	51
	30	8,5	59
	40	10	76
	50	20	85
	60	25	90

La migration de la double liaison ne résulte pas de l'isomérisation de l'ester conjugué 4 en 3 mais d'une transformation du dihydropyranne 1 en son isomère de position 2, lequel conduit également mais avec une vitesse d'isomérisation plus grande, au pentène-3 oate de méthyle 3. Les conditions d'obtention des esters 3 à partir de 1 et 2 sont comparées dans le tableau II.

Un éventuel passage par un intermédiaire cyclopropanique tel que le cyclopropylacétate de méthyle semble peu probable. Ce composé préparé par réaction de Simmons-Smith sur le butène-3 oate de méthyle, se révèle thermiquement stable aux températures utilisées lors de la pyrolyse de 1 et 2.

En résumé, si la thermolyse du méthoxy-2 dihydro-3.4 γ-pyranne conduit à une réaction de retro Diels Alder (7), le chauffage des autres isomères de position du méthoxy-2 dihydropyranne 1 et 2 conduit à une réaction d'isomérisation en esters non conjugués 3 par transferts probables de l'hydrogène porté par le carbone anomère et de la double liaison en position 4-5 pour 1.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) J. Colonge, G. Descotes et R. Mugnier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 2733.
(2) G. Descotes, B. Giroud-Abel et J. C. Martin, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 2472.
(3) M. Lissac-Cahu et G. Descotes, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 2975.
(4) D. E. Mc de Greer et N. Chiu, *Canad. J. Chem.*, 46, 1968, p. 225.
(5) E. S. Huyser, *J. Org. Chem.*, 25, 1960, p. 1820.
(6) S. J. Isser, A. M. Duffield et C. Djerassi, *J. Org. Chem.*, 33, 1968, p. 2266.
(7) C. W. Smith, *Acrolein*, J. Wiley and Sons, 1962, p. 214.

(*Laboratoire de Chimie organique II,*
E.S.C.I.L.,
43, *boulevard du Onze-Novembre* 1918,
69-*Villeurbanne, Rhône.*)



NOTES DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS ET NOTES PRÉSENTÉES OU TRANSMISES PAR LEURS SOINS

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude calorimétrique des sulfates de sodium et de rubidium entre* 400 *et* 1523°K. Note (*) de MM. **Lucien Denielou, Yan Fournier, Jean-Pierre Petitet** et **Christophe Tequi**, présentée par M. Georges Chaudron.

Les enthalpies molaires de Na_2SO_4 et Rb_2SO_4 sont déterminées par la méthode de la chute dans un calorimètre à glace semblable à celui utilisé par Ginnings ([1]) et entièrement réalisé au laboratoire. Les rayons X ont permis de vérifier que les échantillons de sel étaient bien revenus à leur forme stable d'origine.

Les résultats expérimentaux ont été exploités sur un ordinateur « I. B. M. » 1620 par la méthode des moindres carrés, ce qui a permis d'obtenir la courbe des enthalpies, les chaleurs spécifiques et les diverses transformations de phase.

Na_2SO_4. — Le produit utilisé [« Prolabo » à 99 % de Na_2SO_4, 10 H_2O (n° 28.117)] a été chauffé au-dessus de son point de fusion pendant une journée entraînant une déshydratation complète.

T (°K).	T.		T (°K).	T.		T (°K).	T.	
	H_{273} exp (c/m).	H_{273} calc (c/m.)		H_{273} exp (c/m).	H_{273} calc (c/m).		H_{273} exp (c/m.)	H_{273} calc (c/m).
398,3	4 128	4 128	571,5	12 530	12 511	1173,3	45 852	45 940
455,6	6 232	6 229	603,3	13 857	13 857	1203,8	47 238	47 391
482,0	7 267	7 271	663,4	16 355	16 272	1245,6	49 430	49 377
502,6	8 115	8 112	771,9	21 044	20 946	1323,0	53 317	53 054
508,4	8 354	8 354	846,5	24 226	24 308	1341,2	53 903	53 919
513,0	9 039	–	902,2	26 872	26 899	1424,0	58 029	57 852
514,0	9 218	–	987,0	30 836	30 967	1463,8	60 126	59 743
516,2	10 212	–	1055,9	34 412	34 389	1470,2	59 659	60 045
519,1	10 333	–	1124,7	37 980	37 908	1502,6	61 359	61 586
522,7	10 504	10 585	1153,5	40 243	–			
528,4	10 768	10 808	1157,3	43 399	–			

Les clichés de rayons X d'échantillons prélevés après la chute au cours d'une série d'expériences couvrant la gamme de température choisie sont identiques à la fiche ASTM n° 5-0631 (forme stable de Na_2SO_4-thénardite).

Les formules d'enthalpie, dérivées des calculs, sont les suivantes :

1. *Entre* 400 *et* 515°K :

$$H_T - H_{273} = 3,207.10^{-2}\,T^2 + 9,329\,T - 4\,677 \qquad 0,7\ \%$$

{ Transition de phase à 515 ± 1°K
{ Chaleur de transition : 1650 ± 90 cal/mole

2. *Entre* 515 *et* 1155°K :

$$H_T - H_{273} = 1,079.10^{-2}\,T^2 + 27,594\,T - 6\,788 \qquad 0,2\ \%$$

{ Point de fusion à 1155 ± 2°K
{ Chaleur de fusion : 5 580 ± 130 cal/mole

3. *A partir de* 1155°K (Na_2SO_4 liquide) :

$$H_T - H_{273} = 47,51\,T - 9\,801 \qquad (0,15\ \%)$$

Par dérivation, on obtient les chaleurs spécifiques suivantes :

1. $cp_{s1} = 6,414.10^{-2}\,T + 9,329$ (2 %)
2. $cp_{s2} = 2,158.10^{-2}\,T + 27,594$ (0,4 %)
3. $cp_l = 47,5 \pm 0,5$ cal/mole.d° (1 %)

Rb_4SO_2. — Le produit utilisé [« Koch-Light », 8 598 h à 99,9 % de sulfate de rubidium (Batch n° 24.496)] a été chauffé au-dessus de son point de fusion pendant quelques heures pour éliminer toute trace d'eau ou produits volatils.

	T.			T.			T.	
T (°K).	H_{273} exp (c/m).	H_{273} calc (c/m).	T (°K).	H_{273} exp (c/m).	H_{273} calc (c/m).	T (°K).	H_{273} exp (c/m).	H_{273} calc (c/m).
385,4	3 719	3 794	934,1	29 431	–	1391,7	61 257	61 225
498,9	8 155	8 016	948,7	30 134	30 092	1405,5	62 013	61 909
611,8	12 629	12 683	982,0	31 646	31 584	1439,8	63 624	63 599
776,9	20 077	20 320	1028,7	33 548	33 722	1463,8	64 748	64 787
871,6	25 082	25 140	1149,1	39 547	39 513	1497,8	66 395	66 462
873,5	25 382	25 241	1217,8	43 074	42 996	1532,3	68 199	68 168
878,8	25 607	25 521	1323,5	48 563	48 605			
901,6	26 694	26 736	1335,4	49 781	–			
913,5	27 856	–	1337,7	52 752	–			
917,8	28 165	–	1341,2	55 651	–			
922,1	28 530	–	1352,8	59 298	59 309			
927,0	28 853	–	1356,8	59 430	59 505			

Les clichés de rayons X d'échantillons prélevés après la chute au cours d'une série d'expériences couvrant la gamme de température choisie sont tous identiques à la fiche ASTM n° 8-51.

Les formules d'enthalpies, dérivées des calculs sont les suivantes :

1. *Entre* 400 *et* 931°K :

$$H_T - H_{273} = 1,790.10^{-2}\,T^2 + 21,400\,T - 7\,112 \qquad 0,4\ \%$$

{ Transition de phase à 931 ± 4°K
{ Chaleur de transition : 990 cal/mole ± 200 cal/mole

2. *Entre* 931 *et* 1339°K :

$$H_T - H_{273} = 1{,}365.10^{-2}\,T^2 + 18{,}388\,T + 3659 \qquad 0{,}3\ \%$$

{ Point de fusion à 1339 ± 2°K
{ Chaleur de fusion : 9 170 cal/mole ± 235 cal/mole

3. *A partir de* 1339°K :

$$H_T - H_{273} = 49{,}358\,T - 7\,465 \qquad 0{,}2\ \%$$

Par dérivation des expressions précédentes par rapport à la température, on obtient les chaleurs spécifiques suivantes :

1. $cp_{s1} = 3{,}58.10^{-2}\,T + 21{,}4$ (0,5 %)
2. $cp_{s2} = 2{,}73.10^{-2}\,T + 18{,}39$ (1,3 %)
3. $cp_l = 49{,}4 \pm 1{,}3$ cal/mole.d° (2,8 %)

Conclusion. — 1. Les valeurs pour le sulfate de sodium sont en bon accord avec celles déjà publiées dans la littérature [(2), (3)], de même que les températures de transitions et de fusion de Rb_2SO_4 [(4), (5)].

2. On remarque une forte croissance de la chaleur spécifique du sulfate de rubidium avant la fusion, sur laquelle il est difficile de conclure sans autre détermination des constantes physiques (constante diélectrique, dilatation, compressibilité, etc.). D'autre part, une étude des sulfates de potassium et césium pourrait donner de nouvelles indications à ce sujet. En effet, ce phénomène pourrait s'expliquer par un accroissement des rotations des ions $SO_4^{=}$ avant la fusicn entraînant une relativement faible chaleur de fusion par rapport à celle que l'on attend.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) Ginnings et Corruccini, *J. Research N.B.S.*, 1947, RP 1797-38-593.
(2) J. P. Coughlin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 868.
(3) K. K. Kelley, *Bull. U. S. Bur. Mines*, 1949, n° 476.
(4) G. Pannetier, D. Tabrizi et M. Gaultier, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 4, 1966, p. 1273.
(5) P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie minérale*, 1re édition, Masson, Paris, 1957.

(*Laboratoire de Physique générale*
de la Faculté des Sciences de Paris,
9, *quai Saint-Bernard*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Effet de la température sur les constantes de formation des complexes de la glycylglycine et du cuivre.* Note (*) de Mme **Simonne Pelletier**, présentée par M. Georges Champetier.

Les constantes de formation des complexes de la glycylglycine et du cuivre ont été déterminées à 10, 25, 35 et 40°C. On calcule les variations d'enthalpie, d'enthalpie libre et d'entropie relatives à la formation de ces complexes.

La glycylglycine étant un agent bidentate et le cuivre ayant une coordinance égale à 4, deux complexes du type 1-1 et 1-2 sont à considérer entre la diglycine et le cuivre.

Si l'on désigne par $\bar{n}$ le nombre moyen de groupements complexants liés à un atome de cuivre et par (R^-) la concentration des ions négatifs de la diglycine, les deux constantes peuvent être déterminées à partir de la courbe $\bar{n} = f(pR^-)$ appelée courbe de formation [1].

On effectue des titrages de mélanges diglycine, nitrate de cuivre, acide nitrique par la potasse. (On ajoute de l'acide nitrique pour acidifier la solution, les complexes cuivre-diglycine existant dès pH 2,5.)

La concentration des ions négatifs du peptide ne peut être mesurée directement, la seule donnée accessible est l'activité des ions H^+ mais en appliquant une méthode de calcul exposée précédemment [2] on peut à partir de cette mesure déterminer tout au long du titrage la quantité d'ions R^- libres.

Les mesures de pH ont été faites à l'aide d'une électrode de verre « Radiometer » type G 202 B et d'un pH-mètre « Radiometer » type 4 donnant le 1/100 d'unité de pH. La température est maintenue constante à 0°01 près à l'aide d'un thermostat Jeulin. L'agitation au cours du titrage est assurée par un barbotage d'azote.

Les solutions utilisées pour étalonner l'électrode de verre sont des solutions standards de pH connus donnés par le N.B.S. (exemple tartrate acide de potassium 0,03 M, pH 3,57 à 25°C).

Si l'on désigne par K'_1 et K'_2 les constantes apparentes de formation des deux complexes, l'équation de la courbe de formation est

$$\bar{n} + (\bar{n} - 1)(R^-)K'_1 + (\bar{n} - 2)(R^-)^2 K'_2 = 0.$$

La résolution d'un système de deux équations à deux inconnues formé à partir de deux points de la courbe de formation fournit les constantes K'_1 et K'_2. Notons que les concentrations étant exprimées en molarité et

faites à 20°C (nitrate de cuivre : 0,200 M; diglycine : 0,200 M), leurs valeurs ont été corrigées pour tenir compte de l'effet de température; il a été tenu compte également de la variation avec la température du produit ionique de l'eau et du pH des solutions tampons servant à l'étalonnage de l'électrode de référence et de sa jonction. Les solutions n'ont pas été faites en présence d'un sel neutre, la force ionique moyenne est voisine de 0,15.

Dans le tableau I sont rassemblées les valeurs de $\log K'_1$ et $\log K'_2$ calculées d'après les courbes de formation aux différentes températures.

TABLEAU I.

t (°C).....	10.	25.	35.	40.
$\log K'_1$.....	6,08 ± 0,05	6,02 ± 0,05	6,00 ± 0,04	6,00 ± 0,05
$\log K'_2$.....	11,2 ± 0,1	11,06 ± 0,04	11,01 ± 0,04	10,99 ± 0,04

Les variations de $\log K'_1$ et $\log K'_2$ en fonction de la température sont faibles, c'est pourquoi nous ne pouvons obtenir avec précision les valeurs des constantes thermodynamiques ΔH_0, ΔG_0 et ΔS_0, nous pouvons cependant en donner des ordres de grandeurs (tableau II) :

TABLEAU II.

	ΔH_0 (kcal/mole).	ΔG_0 (kcal/mole).	ΔS_0 (cal/mole/degré).
$R^- + Cu^{++} \rightleftharpoons CuR^+$........	—1,2 ± 0,1	— 8,20 ± 0,07	23,4 ± 0,5
$2 R^- + Cu^{++} \rightleftharpoons CuR_2$........	—2,6 ± 0,1	—15,09 ± 0,05	41,9 ± 0,5

Nous allons comparer ces valeurs avec celles obtenues pour les complexes de la diglycine et de l'ion Cd^{++} [3] et pour le complexe 1-2, Cu^{++} EDTA [4] :

TABLEAU III.

	ΔH_0 (kcal/mole).	ΔG_0 (kcal/mole).	ΔS_0 (cal/mole/degré).
$R^- + Cd^{++} \rightleftharpoons CdR^+$............	—2,5 ± 0,1	— 4,2 ± 0,1	5,7 ± 0,6
$2 R^- + Cd^{++} \rightleftharpoons CdR_2$............	—4,7 ± 0,2	— 7,7 ± 0,1	10,2 ± 1
2 EDTA $+ Cu^{++} \rightleftharpoons Cu(EDTA)_2$........	—8,2	—24,4	55

L'examen des valeurs résumées ci-dessus montre que l'enthalpie de formation du complexe CuR_2 à partir de l'ion R^- et de l'ion Cu^{++} est approximativement le double de celle du complexe CuR^+, il en est de même dans le cas du cadmium et de la diglycine; chaque étape de la complexation semble donc mettre en jeu la même variation d'enthalpie. La variation d'entropie lors de la formation du complexe CuR_2 (toujours

à partir de l'ion R^- et de l'ion Cu^{++}) est élevée, on constate qu'il en est de même dans le cas du cuivre et de EDTA lors de la formation du complexe 1-2.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) J. Bjerrum, *Metal Ammine Formation in Aqueous Solution*, Copenhague, 1941.
(2) S. Pelletier, *J. Chim. Phys.*, 57, 1960, p. 195.
(3) J. Vaissermann et M. Quintin, *J. Chim. Phys.*, 63, 1966, p. 731.
(4) K. G. Charles, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 5854.

(*Laboratoire d'Électrochimie*
de la Faculté des Sciences de Paris,
Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Corrélation de Hammett relative aux acides hydroxybenzoïques et naphtoïques dans les mélanges d'eau et de méthanol.* Note (*)
de MM. **Ivan Mentré**, **René Gaboriaud** et **Robert Schaal**, présentée par M. Georges Champetier.

Les pK_a (1° acidité) des trois acides hydroxybenzoïques et de 11 acides hydroxynaphtoïques ont été déterminés dans plusieurs solvants mixtes eau-méthanol. Pour les dérivés méta et para, le produit $\rho\sigma$ intervenant dans la relation de Hammett est indépendant de la composition du mélange solvant.

L'addition d'un solvant organique modifie de façon très importante l'acidité de nombreux couples acide-base. L'influence du milieu sur les effets de substituants peut être obtenue en mesurant les variations relatives de réactivité à l'intérieur d'une famille homogène de composés lorsqu'on modifie la nature du solvant mixte S. Dans le cadre d'une étude visant à préciser les effets de la substitution sur les constantes de dissociation des acides naphtoïques en solution dans les mélanges eau-méthanol, nous avons déterminé le pK_a correspondant à la première acidité des trois acides hydroxybenzoïques et de 11 acides hydroxynaphtoïques. Ces mesures ont été effectuées pour divers pourcentages en méthanol par potentiométrie à deux forces ioniques et par spectrophotométrie en milieu tamponné. Les résultats correspondants sont rassemblés dans le tableau. Le comportement des composés étudiés est assez voisin de celui déjà observé pour d'autres acides naphtoïques (1) et les valeurs de pK_a dans l'eau, obtenues par extrapolation des mesures précédentes ou par détermination spectrophotométrique, sont en bon accord avec celles qui ont été déterminées par d'autres auteurs [(2), (3)].

Le tracé des courbes représentant les variations du pK_a en fonction de la composition du mélange solvant montre que certains isomères ont des comportements rigoureusement parallèles dans tous les milieux étudiés. Pour préciser cet effet, nous avons calculé, pour chaque produit, la quantité

$$\Delta_E^S pK = pK_a\,(\text{solvant S}) - pK_a\,(\text{eau}).$$

La figure 1 montre que ce calcul amène à classer les acides étudiés en trois familles principales :

1° *Dérivés méta et para-hydroxylés.* — $\Delta_E^S pK$ prend la même valeur pour tous ces composés (l'écart type sur neuf produits est inférieur à 0,06 unités pK_a dans tous les milieux) et cette valeur est identique à celle que l'on obtient pour les acides benzoïque (n° 15) et paratoluique (n° 26) dont les constantes de dissociation ont été déterminées par Juillard (4).

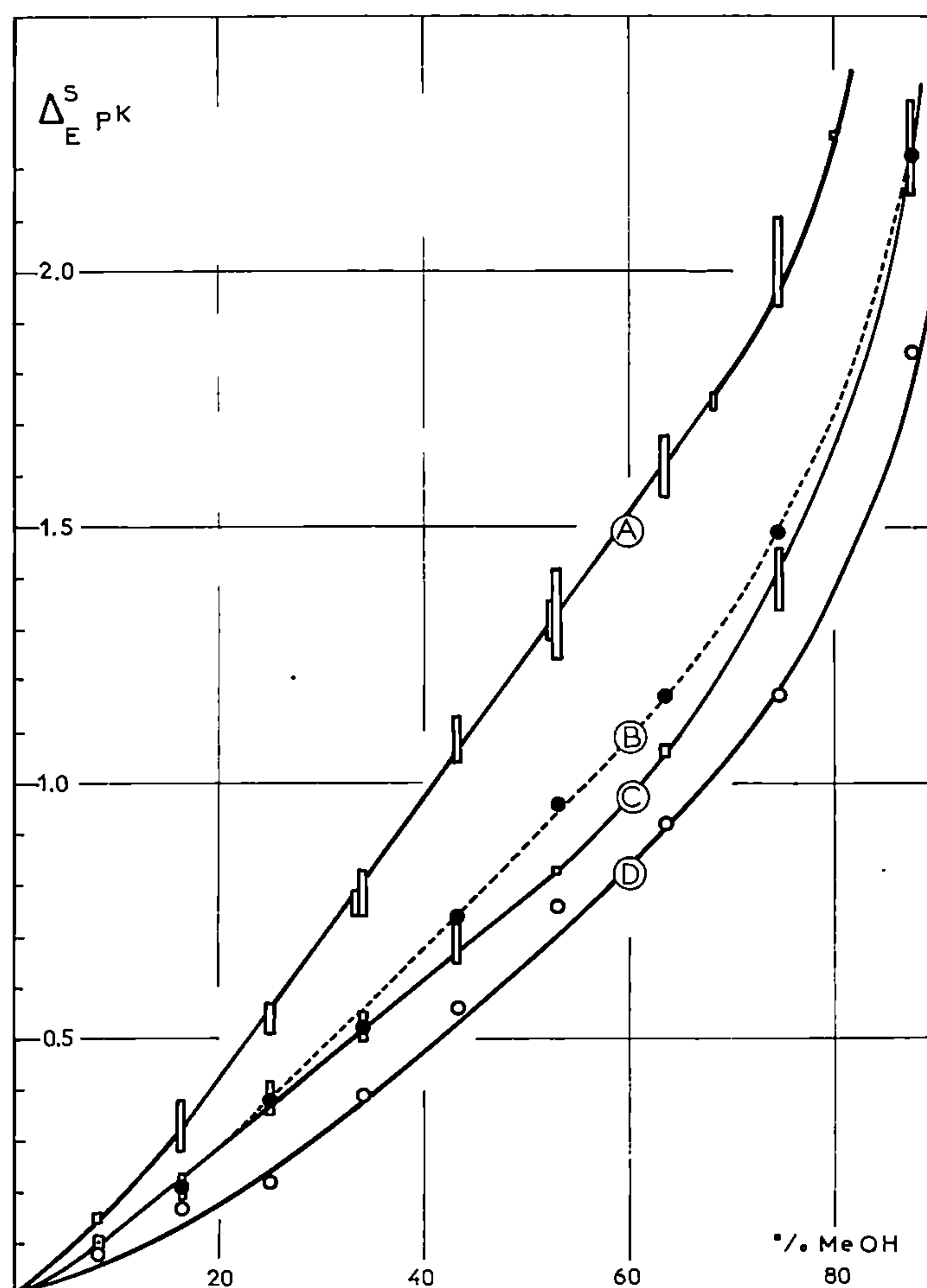


Fig. 1. — Variation de Δ^S_E pK en fonction de la composition du milieu pour différents acides hydroxy-benzoïques et naphtoïques.
A : Composés méta et para (2-3-5-6-7-11-12-13-14-15-26);
B : Acide ortho hydroxybenzoïque (1);
C : Acides ortho hydroxynaphtoïques (4-9-10);
D : Acide péri-hydroxynaphtoïque (8).

Le parallélisme de comportement entre ces produits est tout à fait remarquable car les courbes de pK_a relatives à plusieurs acides possédant le même groupement fonctionnel sont en général similaires mais non parallèles.

2° *Dérivés ortho hydroxylés.* — L'influence du solvant sur leur pK_a est moins importante que pour les précédents, ce qui peut être interprété en remarquant que la chélation ([5]) implique un moindre changement de structure du complexe de solvatation lors de l'ionisation ([6]). Il faut remarquer, de plus, que l'acide hydroxybenzoïque se distingue légèrement des trois acides hydroxynaphtoïques.

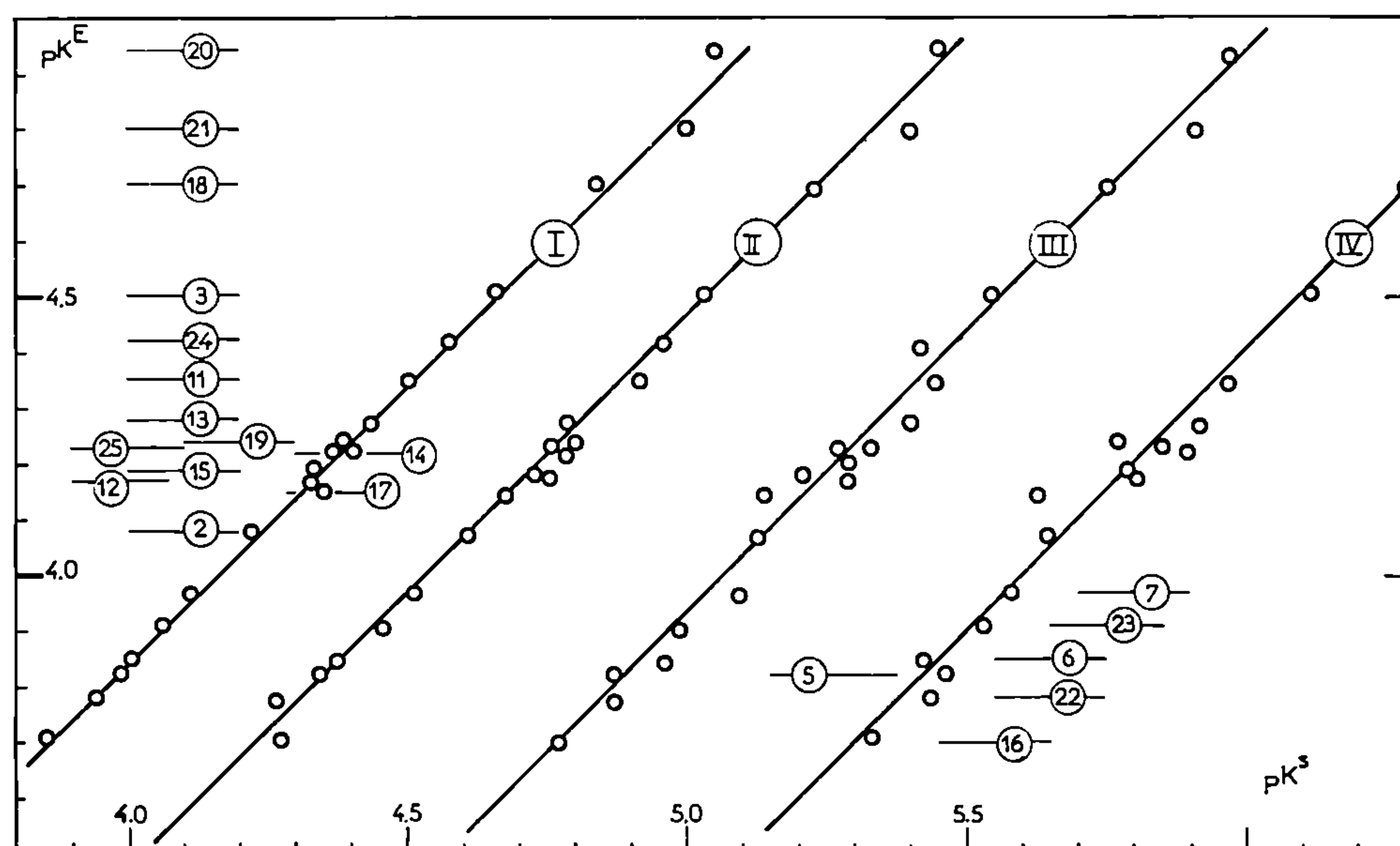


Fig. 2. — Corrélation entre les valeurs de pK^E et les valeurs de pK^S mesurées dans les milieux comportant 8,2 25,0, 43,2 et 63,6 % de méthanol en masse (droites I à IV).

Les produits numérotés de 1 à 14 sont ceux du tableau et les numéros suivants correspondent aux acides : benzoïque (15), α et β-naphtoïques (16-17), *o*-, *m*-, *p*- aminobenzoïques (18 à 20), amino-4, -5, -6 naphtoïque-1 (21 à 23), amino-3 et -4 naphtoïques-2 (24-25).

3° *Dérivé péri.* — L'acide hydroxy-8 naphtoïque-1 présente également une possibilité de chélation par l'intermédiaire d'une ou plusieurs molécules de solvant; il est un peu moins sensible à l'effet de milieu que les précédents.

La relation de Hammett s'écrit, dans un mélange donné :

$$pK_x^S - pK_0^S = \rho_S \sigma_x,$$

où la constante de réaction ρ_S est sensible aux conditions expérimentales et donc aux modifications de la composition du solvant mixte, alors que la constante σ_x est caractéristique du substituant X. En appliquant cette relation au solvant (S) et à l'eau (E), et en éliminant σ_x entre les deux expressions, on obtient :

$$pK_x^S = A + \frac{\rho_S}{\rho_E} pK_x^E,$$

où A est une constante qui ne dépend que du milieu S envisagé. Sur la figure 2 nous avons représenté pK_a^S en fonction de pK_a^E dans plusieurs mélanges eau-méthanol, pour divers acides amino- [8] ou hydroxy-benzoïques et naphtoïques, méta ou para substitués. On obtient une droite de pente unité, avec un taux de corrélation excellent. Dans ce cas, $\rho_S = \rho_E$ et, pour ces acides, qui forment une série très homogène, le produit $\rho\sigma$ est

TABLEAU.

pK_a à t = 20°C. Force ionique : 2.10⁻³ M.

Produit n°	% méthanol... Acides.	8,2.	16,4.	25,0.	34,1.	43,2.	53,0.	63,6.	74,6.	87,7.
	benzoïques :									
1	ortho —OH	2,96	3,09	3,26	3,41	3,62	3,84	4,05	4,37	5,22
2	méta —OH	4,22	4,43	4,61	4,84	5,13	5,39	5,64	6,04	6,95
3	para —OH	4,66	4,86	5,03	5,25	5,55	5,75	6,12	6,62	7,44
	naphtoïques-1 :									
4	2 —OH	3,31	3,43	3,63	3,76	3,86	4,04	4,26	4,55	5,36
5	5 —OH	3,99	4,13	4,34	4,60	4,87	5,20	5,46	5,82	6,66
6	6 —OH	4,00	4,13	4,37	4,64	4,96	5,18	5,42	5,78	6,63
7	7 —OH	4,11	4,31	4,51	4,76	5,10	5,37	5,58	6,00	6,81
8	8 —OH	3,67	3,75	3,80	3,97	4,14	4,34	4,50	4,75	5,42
	naphtoïques-2 :									
9	1 —OH	3,22	3,31	3,50	3,62	3,80	3,95	4,18	4,58	5,40
10	3 —OH	2,82	2,89	3,07	3,25	3,43	3,55	3,78	4,16	4,97
11	6 —OH	4,50	4,72	4,92	5,12	5,46	5,71	5,97	6,32	7,20
12	7 —OH	4,33	4,56	4,75	4,98	5,30	5,59	5,80	6,16	6,97
13	8 —OH	4,44	4,65	4,79	5,04	5,41	5,65	5,92	6,32	7,17
14	5 —OH	4,37	4,60	4,78	5,05	5,29	5,62	5,90	6,26	7,11

constant et indépendant de la composition du milieu. Lorsque la substitution fait intervenir un groupe différent [$-NO_2$ par exemple ([4])] ou lorsqu'elle a lieu en position ortho ou péri, les points représentatifs ne se situent plus sur les droites précédentes. D'autre part, lorsque le solvant est un mélange d'eau et d'éthanol ([7]), l'effet de solvant est plus important pour les dérivés ortho que pour les dérivés méta et para, contrairement à ce que nous observons dans les milieux eau-méthanol. Ce comportement particulier des dérivés orthosubstitués sera discuté ultérieurement.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) R. GABORIAUD, I. MENTRÉ et R. SCHAAL, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1093.
(2) J. C. PAYAN, Laboratoire de Chimie analytique, I.N.S.C.I., Rouen, Communication personnelle.
(3) J. M. VANDENBELT, C. HENRICH et S. G. VANDENBERG, *Anal. Chem.*, 25, 1954, p. 726.
(4) J. JUILLARD et N. SIMONET, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 1883.
(5) J. HERMANS, S. J. LEACH et H. A. SCHERAGA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 1390.
(6) L. LELIÈVRE, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, *J. Chim. Phys.* (sous presse).
(7) R. THUAIRE, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 993.
(8) I. MENTRÉ, R. GABORIAUD et R. SCHAAL, Résultats non publiés.

(*Laboratoire de Chimie IV,*
E.N.S.C.P.,
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie,*
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les conformations des* bis-(*phénoxy*)-, tris-(*phénoxy*)- *et tétra*-kis-(*phénoxy*)-*méthanes et de leurs correspondants sulfurés.* Note de MM. **Claude Pigenet**, **Georges Jeminet** et **Henri Lumbroso**, présentée par M. Paul Laffitte.

Un examen des valeurs des moments électriques de divers poly-(phénoxy)- et poly-(phénylthio)-méthanes substitués (ou non) en *para*, $(ArY)_{4-n}CH_n$, a permis une discussion sur leurs conformations préférentielles. Le moment du dithia-1.3 *p*-cyclophane-[3.3] $CH_2(p\text{-}CH_2C_6H_4S)_2CH_2$ indique que l'effet mésomère des deux soufres est fortement réduit, sinon supprimé.

Le problème que posent les conformations des *bis*-(alcoxy)-, *tris*-(alcoxy)- et tétra-*kis*-(alcoxy)-méthanes, et du *bis*-(*n*-butylthio)-méthane a été abordé par diverses méthodes, en particulier par l'examen des moments électriques.

Dans la présente étude nous avons déterminé, en solution benzénique, les moments électriques de divers poly-(phénoxy)- et poly-(phénylthio)-méthanes (tableau).

Les moments observés pour le dioxanne-1.3 et le dithianne-1.3 [qui ont sensiblement la forme chaise ([6])] étant égaux, à 0,1 D près, à ceux calculés à partir des moments, 1,25 et 1,45 D ([3]), de Me_2O et Me_2S, l'interaction entre les moments des liaisons C—Y (Y = O ou S) est sensiblement la même dans les groupes CH_2YCH_2 et YCH_2Y. Par suite, nous avons calculé les moments des diverses conformations possibles des poly-

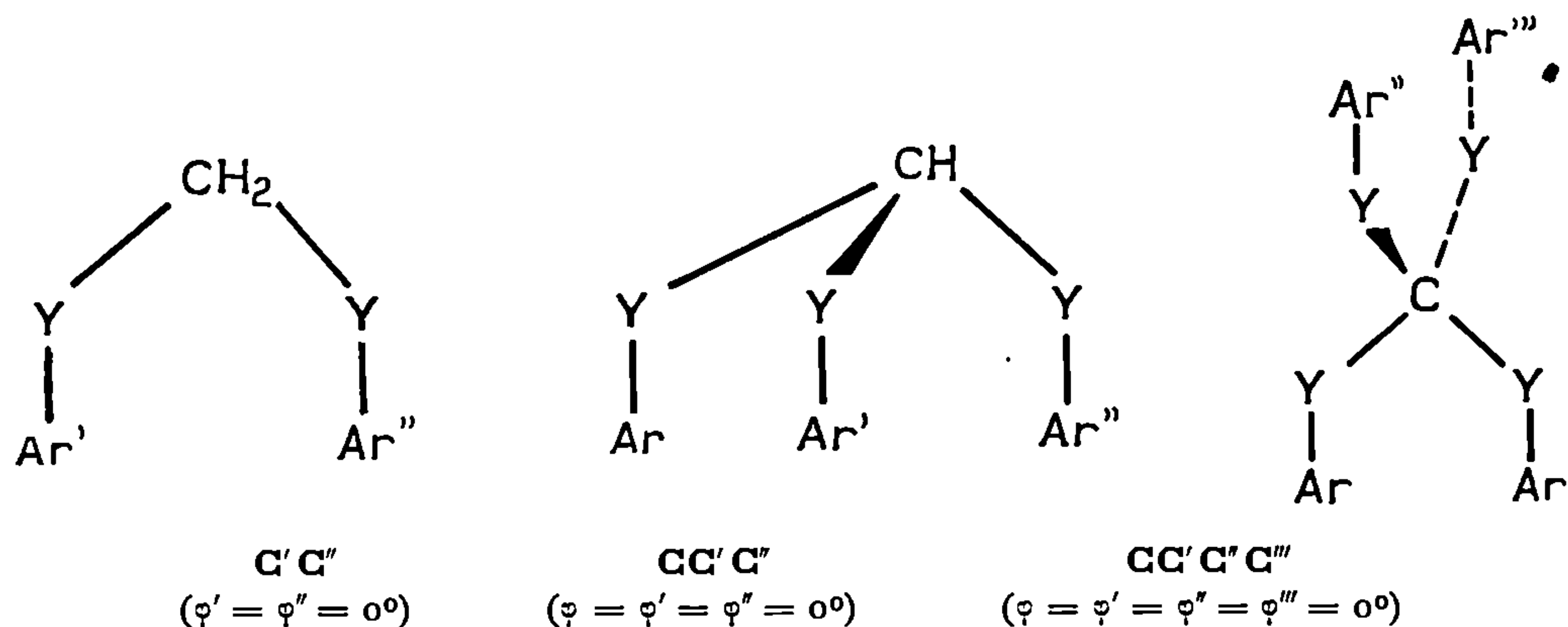
TABLEAU.

Composé.	μ (benzène) ([a]).	Composé.	μ (benzène ([a]).
Ph OMe	1,28 D ([1])	Ph SMe	1,34 D ([4])
p-ClC_6H_4OMe	2,26 ([2])	*p*-ClC_6H_4SMe	1,83 ([3])
–	–	*p*-$NO_2C_6H_4SMe$	4,36 ([5])
$(PhO)_2CH_2$	1,16	$(PhS)_2CH_2$	1,34
–	–	(*p*-$FC_6H_4S)_2CH_2$	1,46
(*p*-$ClC_6H_4O)_2CH_2$	2,12	(*p*-$ClC_6H_4S)_2CH_2$	1,52
–	–	(*p*-$NO_2C_6H_4S)_2CH_2$	4,24 ([b])
$(PhO)_3CH$	2,06	$(PhS)_3CH$	2,71
–	–	(*p*-$FC_6H_4S)_3CH$	1,38
(*p*-$ClC_6H_4O)_3CH$	1,43	–	–
–	–	(*p*-$NO_2C_6H_4S)_3CH$	3,67 ([c])
–	–	$(PhS)_4C$	1,26
–	–	(*p*-$FC_6H_4S)_4C$	1,25
Dioxanne-1.3	2,13 ([3])	Dithianne-1.3	2,09
–	–	$CH_2\langle{}^{p\text{-}CH_2C_6H_4S}_{p\text{-}CH_2C_6H_4S}\rangle CH_2$	3,26

([a]) A 25°C, pour $P_E + P_A = R_D$.
([b]) 4,22 D dans le dioxanne.
([c]) 3,50 D au sein du dioxanne.

(phénoxy)- et poly-(phénylthio)-méthanes à partir des vecteurs, situés dans le plan du phényle, μ(PhOMe) et μ(PhSMe) ([4]), en supposant PhOC = 121° et PhSC = 110° ([7]).

Pour décrire les conformations des composés $(ArY)_{4-n}CH_n$ on peut partir des formes initiales (les plus défavorisées) représentées sur la figure.



C'C″ ($\varphi' = \varphi'' = 0°$) CC'C″ ($\varphi = \varphi' = \varphi'' = 0°$) CC'C″C‴ ($\varphi = \varphi' = \varphi'' = \varphi''' = 0°$)

1. Pour les *bis*-(phénoxy)- et *bis*-(phénylthio)-méthanes les conformations **I**($\varphi' = -\varphi'' = 120°$) et **II**($\varphi' = 180°$, $\varphi'' = 60°$) ont un moment compatible avec celui observé. **I** présente deux couples de liaisons éclipsées (C—H et C—Y); **II** serait donc à préférer.

La conformation retenue diffère de celle communément acceptée pour le diméthoxy-méthane ($\varphi' = -\varphi'' = 30°$) ([8]) et du modèle admis pour le di-(*n*-butylthio)-méthane ($\varphi' = -\varphi'' = 90°$) ([9]). Le phényle est plus encombrant qu'un méthylène et, en raison de la conjugaison au sein des groupes Ph—Y [E_R(PhOMe) $\sim$ 3 kcal/mole, E_R(PhSMe) = 0,6 kcal/mole ([4])] les phényles doivent se trouver dans les plans PhYC (contenant l'axe de la paire libre localisée de l'hétéroatome Y).

2. Le problème est plus compliqué en ce qui concerne les *tris*-(phénoxy)- et *tris*-(phénylthio)-méthanes, et il est permis de penser que, par analogie avec le *tris*-(méthoxy)-méthane ([10]), on a un équilibre entre plusieurs formes. Nos résultats sont en faveur d'une conformation (préférentielle), de symétrie C_3, caractérisée par des angles $\varphi = \varphi' = \varphi'' = 130° \pm 10°$. [La conformation prédominante de $(p\text{-}NO_2C_6H_4S)_3CH$ serait mieux définie par les angles $\varphi = \varphi' = \varphi'' = 85°$.]

3. Avant d'être en possession des résultats d'une étude en cours par dispersion diélectrique ([11]), qui permettra de savoir si le faible moment observé n'est pas dû à un effet de polarisation atomique [comme c'est le cas pour le tétra-*kis*-(chlorométhyl)-méthane ([12])], nous préférons remettre à plus tard l'interprétation des moments des deux tétra-*kis*-(phénylthio)-méthanes examinés.

Il est exclu que $(ArS)_4C$ possède, comme $(CH_2Cl)_4C$, la conformation **TT'T″T‴** en raison de la forte répulsion entre les moments des paires

libres (hybridées sp_2) des soufres. [Les conformations présentant de telles répulsions ont été écartées pour les dérivés $(ArY)_2CH_2$ et $(ArY)_3CH$.]

4. Le *p*-cyclophane-[3.3] est, en solution dans le mélange $CDCl_3$-$CDCl_2F$, constitué d'un mélange (2 : 1) de formes chaise et bateau ayant leurs phényles situés dans deux plans parallèles ([13]). Admettant des conformations similaires pour le dithia-1.3 *p*-cyclophane-[3.3], on voit que la condition géométrique de conjugaison maximale des soufres avec leur phényle n'est pas réalisée. On comprend de cette manière la valeur trouvée pour son moment, 3,26 D, qui est supérieur de 0,3 D au nombre calculé à partir des moments, 2,09 D (ce travail), 0,37 et 1,52 D ([3]), du dithianne-1.3, du *n*-propylbenzène et de la molécule [où l'effet mésomère est fortement réduit par la rotation du phényle, atteignant 64° ([14])] de sulfure de méthyle et de mésityle. (Le moment calculé en supposant une conjugaison maximale des deux soufres ne serait que de 2,1 D.)

([1]) H. Lumbroso et G. Palamidessi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1965, p. 3150.

([2]) M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre, R. K. Pierens et G. N. Mida, *J. Chem. Soc.*, B, 1969, p. 666.

([3]) A. L. McClellan, *Tables of Experimental Dipole Moments*, W. H. Freeman and Co., San Francisco et Londres, 1963.

([4]) C. Pigenet, A. Arcoria et H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 664.

([5]) L. Chierici, H. Lumbroso et R. Passerini, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, p. 686.

([6]) *Cf.* K. Pihlaya, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1968, p. 716; E. L. Eliel et R. O. Hutchins, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 2703.

([7]) *Voir* les structures aux rayons X du *p*-diméthoxybenzène, des sulfure et disulfure de *p*-bromophényle décrites dans : *Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions*, Éd. Sci. L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, Spec. Publ. n° 11, 1958.

([8]) *Voir* R. J. W. Le Fèvre, A. Sundaram et R. K. Pierens, *J. Chem. Soc.*, 1963, p. 479; O. Exner, V. Jehlicka et B. Uchytil, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 33, 1968, p. 2862.

([9]) I. P. Gol'dshtein, E. N. Gur'yanova, E. S. Petrov et A. I. Shatenshtein, *Zh. Strukt. Khim.*, 7, 1966, p. 222.

([10]) *Cf.* M. J. Aroney, R. J. W. Le Fèvre et A. N. Singh, *J. Chem. Soc.*, 1964, p. 3523; H. Lee et J. K. Wilmshurst, *Spectrochim. Acta*, 23, A, 1967, p. 347.

([11]) H. Lumbroso et C. Pigenet, *J. Chim. phys.* (à paraître).

([12]) C. G. Le Fèvre, R. J. W. Le Fèvre et M. R. Smith, *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 16. *Voir* aussi H. Lumbroso, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 2750.

([13]) F. A. L. Anet et M. A. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 1969, p. 2389.

([14]) J. Trotter, *Acta Crystallogr.*, 12, 1959, p. 237.

(Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e
et *Laboratoire de Chimie organique* 3,
Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand,
17 ter, rue Paul-Collomp,
63-Clermont-Ferrand, Puy-de-Dôme.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *Coloration réversible de cristaux de chlorure cuivreux.* Note (*) de Mme **Mariette Régis**, transmise par M. Gaston Dupouy.

Le chlorure cuivreux est un corps connu pour sa transparence dans le visible et dans le proche infrarouge (de 0,4 à 20,5 μ) [1]. Nous observons cependant des phénomènes de coloration au cours d'expériences où le cristal de CuCl est chauffé et maintenu dans un champ électrique sous atmosphère d'hydrogène ou d'argon [2].

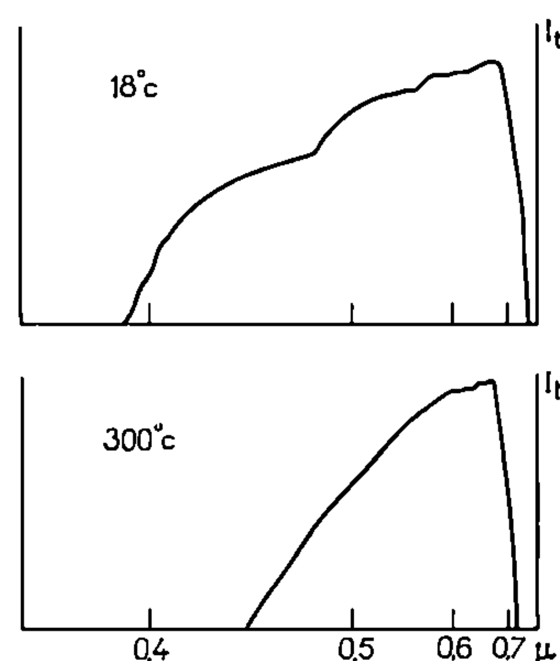


Fig. 1. — Intensité transmise I_t par le cristal de CuCl, à l'ambiante et à 300°C.

Détails expérimentaux. — Le cristal est serré entre deux électrodes. Il est situé dans un four à régulation de température, possédant deux fenêtres transparentes, optiquement planes. L'ensemble est placé devant la fente d'entrée d'un spectrographe « Huet ». La source de lumière est une lampe « Philips » à réflecteur ellipsoïdal incorporé. Le cristal est un bloc polycristallin de CuCl [3], qui a deux faces polies parallèles aux fenêtres.

Description du phénomène. — Lorsqu'on chauffe le système vers 300°C, le cristal prend une couleur jaune, qui correspond à une absorption dans le violet (*fig.* 1).

Si on applique un champ électrique de quelques volts par centimètre le cristal se colore en vert pâle. Si on augmente progressivement le champ, on observe simultanément une variation de la couleur du cristal en vert vif, puis turquoise, bleu ciel, bleu sombre et enfin noir. Si on supprime le champ, le cristal reprend sa teinte jaune initiale après être repassé par les teintes intermédiaires, et cela au bout d'un temps qui varie avec les conditions expérimentales. Après refroidissement jusqu'à l'ambiante, le cristal est à nouveau incolore et transparent. Malgré des tentatives pour refroidir

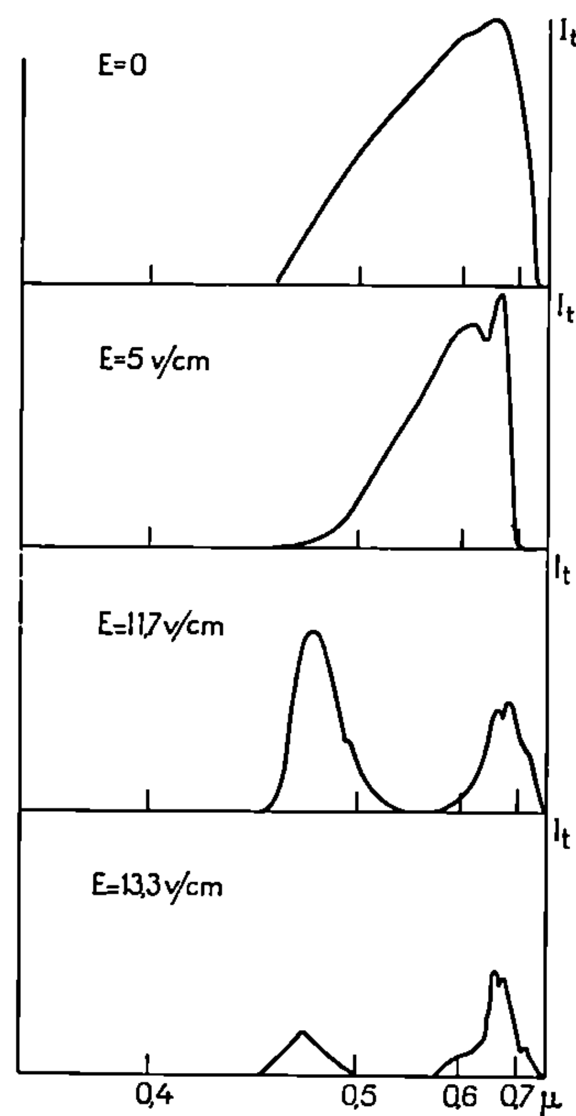


Fig. 2. — Insensité transmise par un cristal de CuCl à 335°C, en fonction du champ électrique.

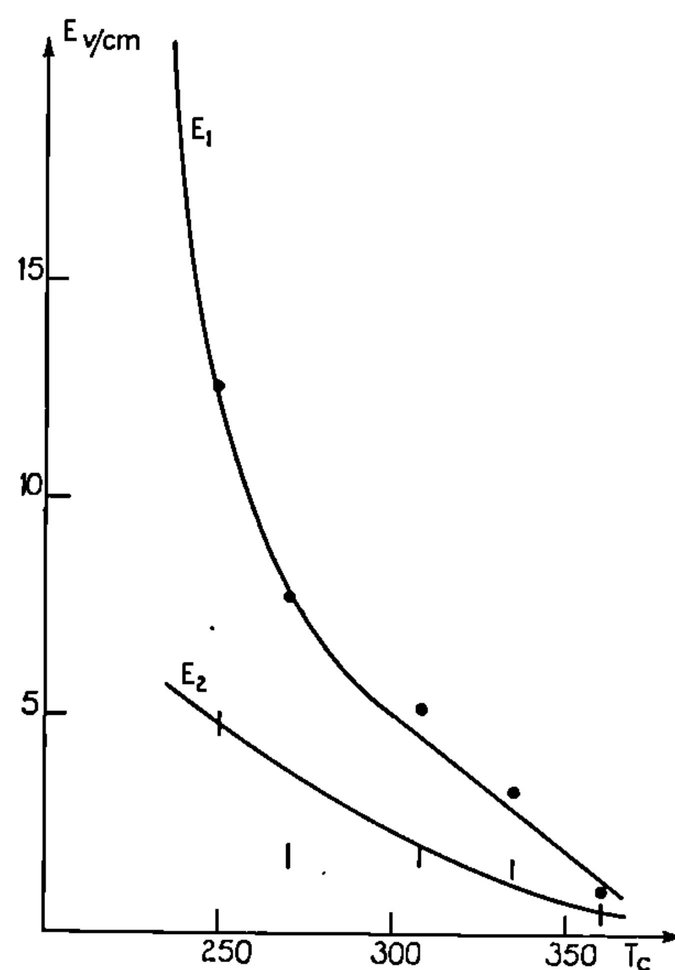


Fig. 3. — Champ seuil de coloration E_1 pour un cristal vierge. Champ seuil de coloration E_2 pour un cristal ayant été auparavant coloré puis décoloré une fois.

le cristal dans le champ, il a été impossible de lui conserver sa coloration à la température ambiante.

On colore, puis décolore ainsi un grand nombre de fois le même cristal. Si on étudie la lumière transmise par le cristal, on observe un pic suivi d'une bande d'absorption qui se déplacent avec le champ électrique (*fig.* 2).

CARACTÈRES SPÉCIFIQUES :

1° Nous avons vérifié l'absence d'électroluminescence.

2° Pour colorer un cristal vierge, il faut appliquer un champ « seuil » E_1 élevé, puis lorsqu'on a décrit un cycle coloration-décoloration, il suffit d'un second champ E_2 beaucoup plus faible que le précédent pour recréer la même coloration (*fig.* 3).

3° Dans tous les cas, la coloration part de l'anode, puis se propage dans tout le cristal.

4° La rémanence, ou temps pendant lequel subsiste la coloration lorsqu'on a supprimé le champ, est fonction de T, E, et du temps t pendant lequel le cristal est soumis au champ. Elle varie donc avec le nombre de cycles coloration-décoloration subis par le cristal.

5° Lorsqu'on inverse le champ au lieu de le supprimer, la coloration disparaît beaucoup plus vite.

6° La température du cristal reste en équilibre avec la température du four tant que dure la coloration, mais lorsque le champ est maximal et que le cristal est noir, sa température augmente beaucoup, ainsi que sa conductivité.

Les propriétés de cette coloration ne sont pas toujours celles des centres colorés qui se déplacent et disparaissent dans un champ électrique. De plus, on ne sait pas créer des centres colorés dans CuCl par les méthodes classiques d'irradiation. Aussi une étude expérimentale plus poussée sera nécessaire avant d'interpréter correctement ce phénomène.

Les professeurs Lafont et Casadevall m'ont permis d'utiliser les appareils de leurs laboratoires pour réaliser ces expériences.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) F. STERZER, D. BLATTNER et S. MINITER, *J. Opt. Soc. Amer.*, 54, n° 1, 1964, p. 62.
(2) A. PEREZ et M. RÉGIS, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 1032.
(3) Préparé et purifié selon la méthode de C. SCHWAB, R. HEIMBURGER, J. RINGEISSEN et S. NIKITINE, Brevet C. N. R. S., 1967, n° 100. 138.

*(Laboratoire de Physique des Métaux,
Faculté des Sciences de Montpellier,
place Eugène-Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)*

CHIMIE PHYSIQUE. — *Étude du processus de relaxation diélectrique du glycérol et de ses esters avec l'acide acétique en fonction de la pression.* Note (*) de MM. **Edmond Groubert** et **Étienne Charles**, présentée par M. Louis Néel.

Nous avons étudié l'action de la pression sur la relaxation diélectrique du glycérol et de ses esters avec l'acide acétique [(1) à (4)]. Nous avons pu mettre en évidence une évolution différente, en fonction de la pression, du coefficient de viscosité et du temps de relaxation diélectrique. Nous avons également constaté que la dispersion augmentait avec la pression et était asymétrique.

Nous avons déterminé la constante diélectrique ε' et le facteur de pertes ε'' de ces liquides dans la gamme de fréquences 0,5-25 MHz et pour un domaine de pression allant jusqu'à 10 kbars (5).

Pour le glycérol nous avons effectué des mesures aux deux températures 10 et 20°C et nous avons calculé le temps de relaxation limite τ_0, le paramètre de dispersion β qui interviennent dans la formule classique de Davidson et Cole, ainsi que le temps de relaxation moyen $\tau_m = \tau_0 \beta$ (6).

Nous avons en outre calculé le rapport entre le coefficient de viscosité et le produit du temps de relaxation moyen par la température absolue (tableau I).

TABLEAU I.

	Pression (kg/cm²).	β.	$\tau_0 \times 10^8$ (s).	$\tau_m \times 10^8$ (s).	η_s.	$\frac{\eta_s}{T_\tau} \times 10^{-7}$.
Glycérol 10°C	2 000	0,66	1	0,66	144	7,70
	3 000	0,66	1,87	1,12	859	2,17
	4 000	0,58	2,8	1,62	457	9,96
	5 000	0,57	4,8	2,76	811	10,4
	6 000	0,56	6,6	3,69	1 490	14,26
	7 000	0,53	13,2	6,99	2 620	19,24
	8 000	0,53	18,7	9,91	—	—
Glycérol 20°C	5 000	0,69	1	0,69	245	12,1
	6 000	0,59	1,76	1,04	395	12,9
	7 000	0,63	2,34	1,47	705	16,3

Nous avons calculé dans les mêmes conditions les variations de l'énergie d'activation et de l'entropie d'activation à partir des équations des processus de vitesse (tableau II) [(7), (8)].

TABLEAU II.

	Pression (kg/cm²).	$\Delta F^{\neq}$ (kcal/mole).	$\Delta H^{\neq}$ (kcal/mole).	$\Delta S^{\neq}$ (kcal/mole).
Glycérol 10°C	2 000	5,95	17,54	40
	3 000	6,25	19,07	45
	4 000	6,46	20,22	48
	5 000	6,75	21,36	51
	6 000	6,92	22,5	55
	7 000	7,28	24,03	59
	8 000	7,48	25,56	63

A partir de ces résultats nous constatons :

— que le coefficient de viscosité varie beaucoup plus fortement que le temps de relaxation moyen lorsque la pression augmente. Ceci constitue la preuve qu'il ne faut pas assimiler directement le paramètre η de la relation de Debye donnant le temps de relaxation, avec la viscosité de cisaillement;

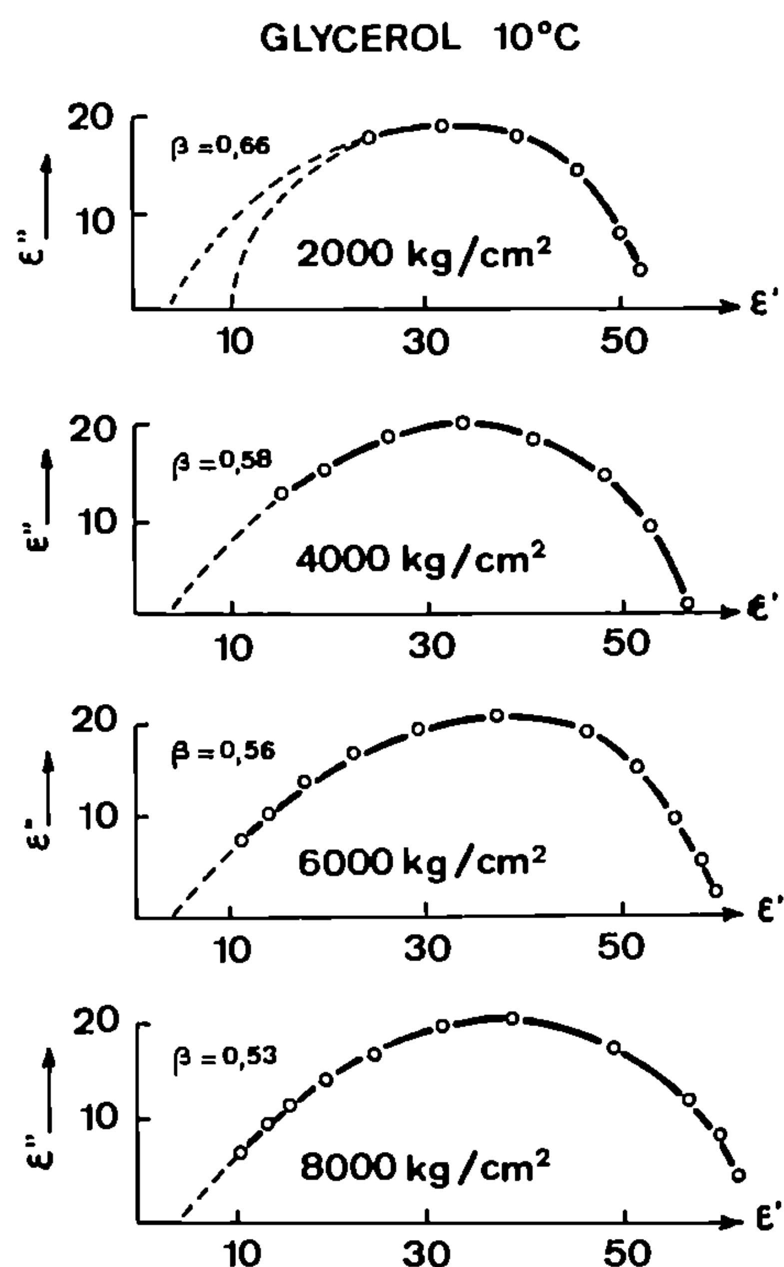


Fig. 1.

— que si nous traçons la courbe Log Tτ en fonction de la pression nous obtenons des droites pour les deux températures fixées;

— que les valeurs de l'énergie d'activation pour la relaxation sont très voisines de celles obtenues pour la viscosité, sauf aux plus hautes pressions. Par contre, l'entropie d'activation pour la relaxation est nettement plus élevée que pour le processus visqueux.

TABLEAU III.

Monoacétine 10°C.		Diacétine 20°C.		Triacétine 20°C.	
Pression (kg/cm²).	$\tau_{max} \times 10^8$ (s).	Pression (kg/cm²).	$\tau_{max} \times 10^8$ (s).	Pression (kg/cm²)	$\tau_{max} \times 10^8$ (s).
2 000	0,63	2 500	1	2 000	1
3 000	1,59	3 300	1,5	2 800	2,6
4 200	3,9	4 200	2,6	3 100	4,8
5 400	10	4 800	8,8	3 500	8,8
5 900	15,9	5 500	35	4 000	35

Nous pensons donc, qu'à énergie d'activation constante, le rayon d'action de la perturbation provoquée par la rotation d'une unité cinétique est plus grand que celui de la perturbation provoquée par le mouvement de translation de cette même unité.

En ce qui concerne les esters du glycérol, nous avons utilisé le temps de relaxation pris au maximum des pertes (tableau III). On peut noter

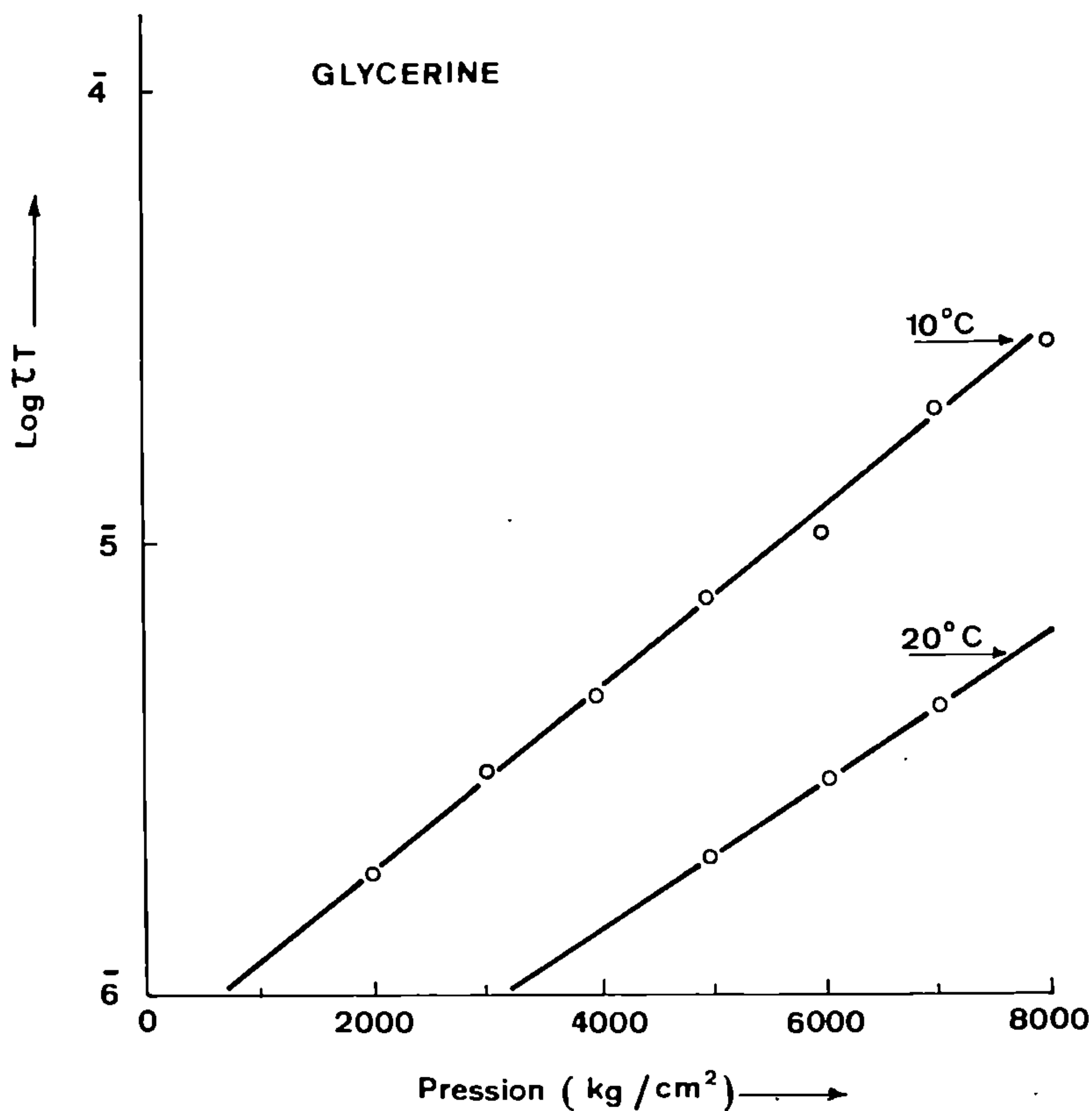


Fig. 2.

que le temps de relaxation ainsi défini est peu différent du temps de relaxation limite tant que la dispersion n'est pas trop importante, ce qui est le cas pour ces esters. Dans le cas particulier des composés mono et diacétiques, du fait que les échantillons utilisés sont des mélanges, on trouve que le temps de relaxation pris au maximum des pertes ne varie pas linéairement en fonction de la pression. Nous pensons cependant que la linéarité est obtenue pour les corps purs.

En tenant compte de cette remarque, nous avons mis en évidence que le rapport entre la viscosité et le temps de relaxation pris au maximum des pertes augmente avec la pression comme dans le cas du glycérol. Ce résultat peut s'interpréter en considérant que le processus visqueux dépend à la fois de la probabilité de présence d'un trou au voisinage de

l'unité cinétique p_h et de la probabilité de brisure des liaisons p_b alors que le processus de relaxation ne fait intervenir que la seconde probabilité. On peut écrire schématiquement :

$$\eta = A\frac{1}{p_b p_h}, \qquad \tau = B\frac{1}{p_b}, \qquad \text{alors} \quad \frac{\eta}{\tau} = C\frac{1}{p_h}.$$

La probabilité de présence d'un trou diminue beaucoup lorsque la pression augmente. Nous poursuivons l'étude détaillée de cette question.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) DANFORTH, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 1224.
(2) SCAIFFE, *Proc. Phys. Soc. London*, B-68, p. 750.
(3) A. GILCHRIST, J. E. EANLY et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 1957, p. 26-31.
(4) G. E. MC DUFFIE et M. V. KELLY, *J. Chem. Phys.*, 1964, p. 41-49.
(5) E. CHARLES, *Thèse de Spécialité*, Montpellier, 1969.
(6) D. W. DAVIDSON et R. H. COLE, *J. Chem. Phys.*, 1951.
(7) S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER et H. EYRING, *The theorie of rate processes*, Mc Graw-Hill, Book Co, Inc., New-York, 1941.
(8) W. KAUZMANN, *Rev. Mod. Phys.*, 1942, p. 12-14.

(Laboratoire de Physique appliquée,
du Centre d'Électronique de Montpellier,
associé au C. N. R. S.,
place Eugène - Bataillon,
34-Montpellier, Hérault.)

CHIMIE PHYSIQUE. — *La structure des fibres de carbone.* Note (*) de M[lle] **Angeline Fourdeux**, MM. **Claude Hérinckx**, **Roger Perret** et **Wilhelm Ruland**, transmise par M. Adolphe Pacault.

Cette Note résume l'état actuel de nos connaissances sur la structure des fibres de carbone et décrit un modèle qui s'accorde avec les résultats obtenus par différentes techniques expérimentales.

Des études portant sur les différents aspects de la structure des fibres de carbone ont été publiées [(1) à (21)] ou présentées à des congrès scientifiques [(22) à (28)]. Le but de cette Note est de présenter, à partir d'une synthèse de toutes les observations réalisées jusqu'ici, un modèle de la structure des fibres.

L'absence de certaines interférences (*hkl*), même après « graphitation », pour la majorité des fibres de carbone étudiées par diffraction des rayons X indique que ces fibres sont essentiellement non graphitiques et non graphitables [(4), (5), (6)].

Les atomes de carbone forment des lamelles hexagonales d'extension linéaire apparente moyenne de 60 à 120 Å, et s'empilent sur des hauteurs variant de 30 à 100 Å [(5), (6), (28)]. Seul le carbone de forme trigonale a pu être décelé.

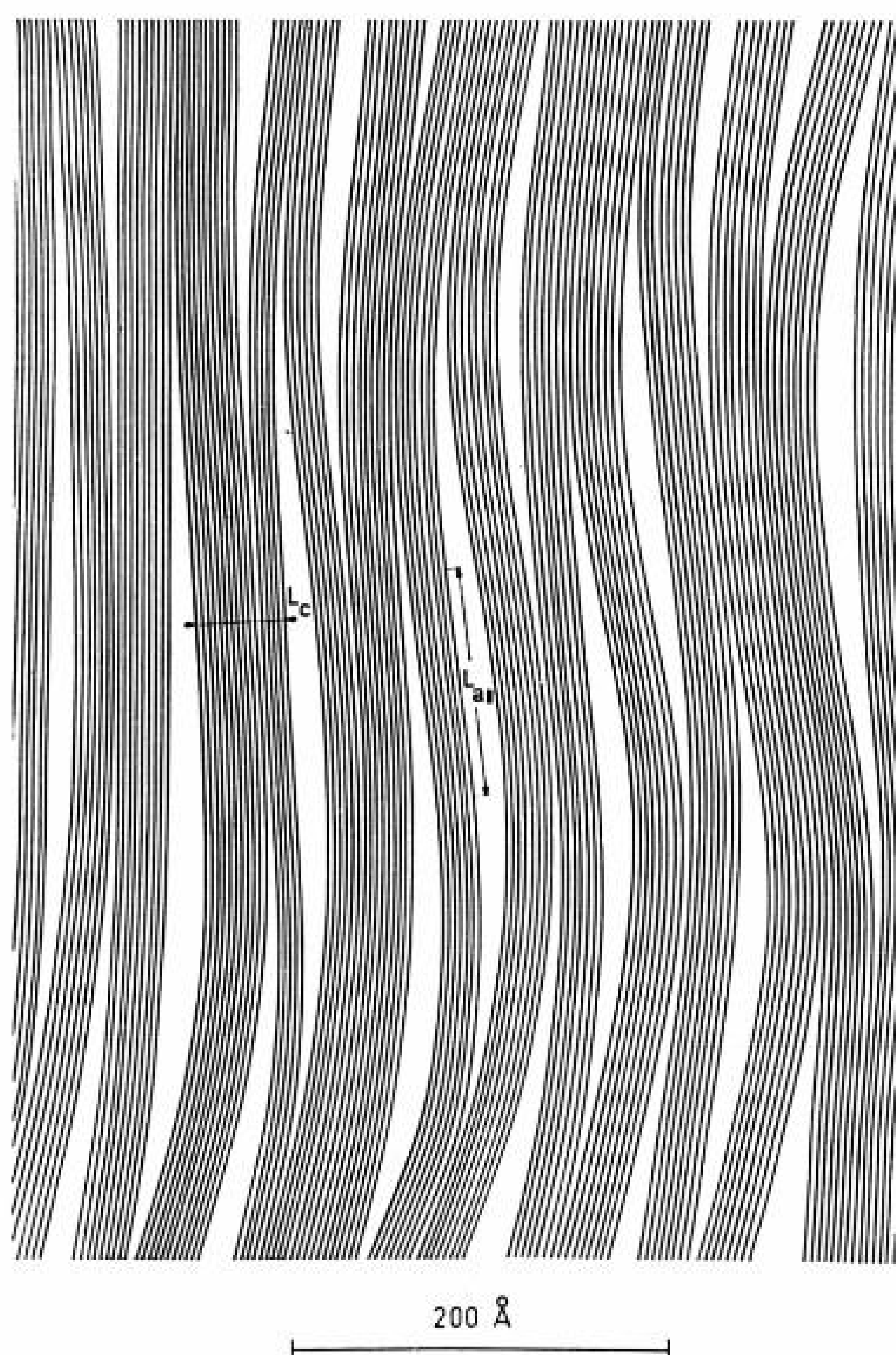
La différence principale entre la structure des fibres de carbone et celle des autres formes de carbone non graphitique et non graphitable réside dans l'orientation préférentielle des lamelles de carbone responsable de l'anisotropie des différentes propriétés physiques des fibres de carbone. L'empilement parallèle de ces lamelles se développe à peu près perpendiculairement à cet axe et les interférences provenant des plans de base apparaissent sur l'équateur du diagramme de fibre obtenu par diffraction des rayons X [(1) à (6)]. La distribution angulaire de ces interférences donne une information directe sur la distribution angulaire des normales aux lamelles.

L'orientation des axes cristallographiques dans le plan hexagonal est parfaitement aléatoire d'une lamelle à l'autre (arrangement turbostratique) et sans corrélation avec l'axe de fibre [(8), (9)].

La diffusion centrale des rayons X révèle l'existence de pores en forme d'aiguille dont le diamètre est de l'ordre de 10 à 20 Å et la longueur supérieure à 300 Å [(10), (21), (22)]. Les pores s'orientent préférentiellement avec leurs axes parallèles à l'axe de fibre.

La netteté de la transition de densité entre les pores et le matériau dense suggère que les parois des pores sont constituées essentiellement par des plans de carbone. Les pores représentent entre 5 et 30 % du volume total et sont complètement inaccessibles à l'hélium.

Compte tenu des caractéristiques décrites jusqu'ici et si l'on prend en considération les propriétés mécaniques des fibres on est tenté d'envisager la structure comme composée de petits cristallites turbostratiques, fortement réticulés pour justifier la cohésion et la résistance mécanique



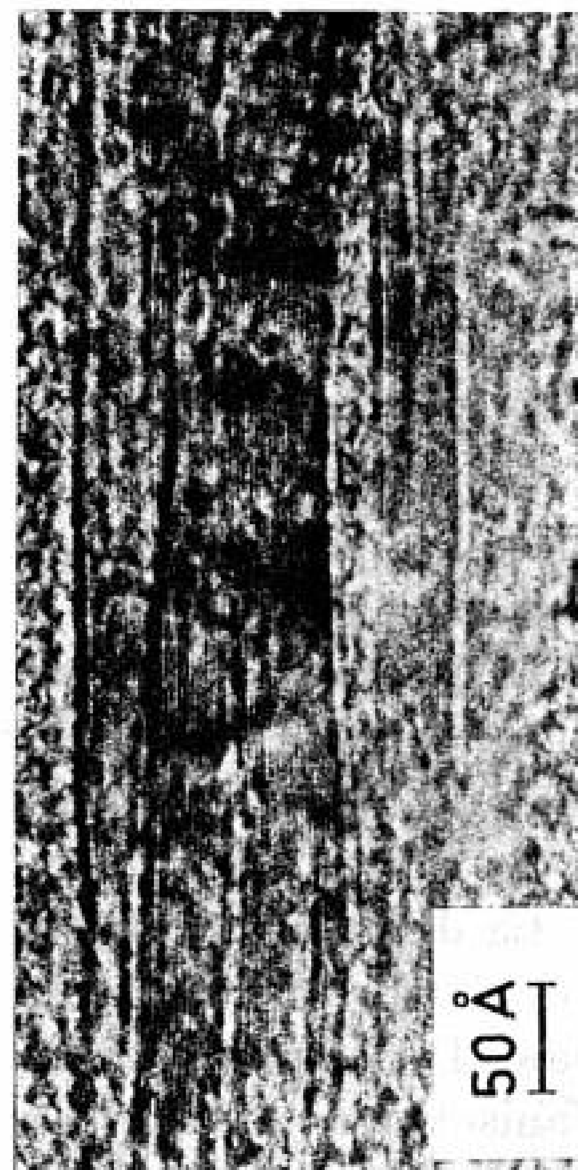


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Représentation schématique de la structure des fibres de carbone. Hauteur de l'empilement L_c, taille apparente de la lamelle dans une direction parallèle à l'axe de fibre $L_{a\parallel}$.

Fig. 2. — Microscopie électronique de haute résolution (contraste de phase) pour une fibre de carbone très orientée.

observées. Une telle réticulation devrait normalement s'opposer à la formation de composés d'insertion lamellaires du type de ceux obtenus avec le graphite. Une étude de l'absorption d'atomes formant de tels composés a été menée en vue de mettre en évidence d'éventuelles liaisons interlamellaires [(10), (25), (32)]. Contrairement à l'hypothèse ci-dessus l'accessibilité de la structure des fibres aux atomes de potassium et de césium est totale et conduit à la formation de composés stœchiométriques.

L'excès de potassium ou de césium que les fibres de carbone peuvent fixer dans certaines conditions tapisse les parois internes des pores [([10]), ([32])]. Ni l'orientation préférentielle des lamelles de carbone ni celle des axes de pores ne sont modifiées par l'intercalation. On doit donc exclure la présence de liaisons de réticulation perpendiculaires aux lamelles de carbone ainsi que l'existence de liens du type sp^3.

L'ensemble des résultats obtenus s'explique sans difficulté si l'on suppose que les lamelles de carbone forment de longs rubans présentant une orientation préférentielle parallèle à l'axe de fibre. La figure 1 donne une représentation schématique du modèle proposé.

Les caractéristiques essentielles de ce modèle ont pu être confirmées récemment par microscopie électronique de haute résolution ([23]) en utilisant la technique du contraste de phase ([20]). Il apparaît notamment que les lamelles de carbone forment des rubans ondulés longs de quelques milliers d'Angstroems (*fig.* 2).

L'interprétation des propriétés électroniques, notamment de la variation en fonction de la température de la conductibilité et du coefficient de Seebeck ([24]) est en accord avec ce modèle. De même, la relation entre l'orientation préférentielle des lamelles dans les fibres et leur module d'Young peut s'expliquer à l'aide d'une structure composée de rubans ([7]), qui fournit de plus une justification semi-quantitative du comportement non linéaire des propriétés élastiques [([13]), ([20])]. L'un des auteurs (Cl. Hérinckx) a montré que le coefficient d'expansion thermique dans la direction parallèle à l'axe de fibre est à peu près égal à celui du graphits dans la direction *a* pour une fibre présentant une désorientation appréciable des lamelles par rapport à l'axe. Ce résultat est également en accord avec le modèle proposé.

Il existe une ressemblance remarquable entre certaines caractéristiques fondamentales des fibres de carbone et celles des carbones isotropes non graphitables, notamment la morphologie des pores ([30]) et celle des lamelles de carbone [([20]), ([31])]. Il serait dès lors utile d'examiner si la structure de ces carbones isotropes non graphitables (tel le carbone vitreux) ne pourrait être interprétée sur la base d'un modèle de rubans moyennant quelques modifications, par exemple la ramification des rubans.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

([1]) A. SHINDO, *Carbon*, 1, 1964, p. 391.
([2]) R. BACON et M. M. TANG, *Carbon*, 2, 1964, p. 221.
([3]) W. RULAND, *Carbon*, 3, 1965, p. 334.
([4]) W. RULAND, *J. Appl. Phys.*, 38, 1967, p. 3585.
([5]) W. JOHNSON et W. WATT, *Nature*, 215, 1967, p. 384.
([6]) D. BADAMI, J. C. JOINER et G. A. JONES, *Nature*, 215, 1967, p. 386.
([7]) W. RULAND, *Polymer Preprints*, 9, 1968, p. 1368.
([8]) W. RULAND et H. TOMPA, *Acta Cryst.*, A, 24, 1968, p. 93.
([9]) A. FOURDEUX, R. PERRET et W. RULAND, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, p. 252.
([10]) C. HÉRINCKX, R. PERRET et W. RULAND, *Nature*, 220, 1968, p. 63.

([11]) E. FITZER et D. OVERHOFF, *Carbon*, 6, 1968, p. 231.
([12]) P. W. JACKSON et J. R. MARJORAM, *Nature*, 218, 1968, p. 83.
([13]) G. J. CURTIS, J. M. MILEN et W. N. REYNOLDS, *Nature*, 220, 1968, p. 1024.
([14]) W. T. BRYDGES, D. V. BADAMI, J. C. JOINER et G. A. JONES, *Polymer Preprints*, 9, 1968, p. 1310.
([15]) W. WATT et W. JOHNSON, *Polymer Preprints*, 9, 1968, p. 1245.
([16]) S. YAMADA et M. YAMAMOTO, *Carbon*, 6, 1968, p. 741.
([17]) D. ROBSON, F. Y. I. ASSABGHY, D. J. E. INGRAM et P. G. ROSE, *Nature*, 221, 1969, p. 51.
([18]) J. W. JOHNSON, J. R. MARJORAM et P. G. ROSE, *Nature*, 221, 1969, p. 357.
([19]) D. J. JOHNSON et C. N. TYSON, *Brit, J. Appl. Phys.*, 2, 1969, p. 787.
([20]) W. RULAND, *J. Pol. Sci.*, C 28, 1969, p. 143.
([21]) R. PERRET et W. RULAND, *J. Appl. Cryst.*, 2, 1969, p. 209.
([22]) R. PERRET et W. RULAND, *Ninth Biennial Conference on Carbon*, Boston, Summary of papers, 1969, p. 158.
([23]) A. FOURDEUX, R. PERRET et W. RULAND, *Ninth Biennial Conference on Carbon*, Boston, Summary of papers, 1969, p. 159.
([24]) C. HÉRINCKX, *Ninth Biennial Conference on Carbon*, Boston, Summary of papers, 1969, p. 46.
([25]) C. HÉRINCKX, R. PERRET et W. RULAND, *Ninth Biennial Conference on Carbon*, Boston, Sumary of papers, 1969, p. 121.
([26]) W. RULAND, *Ninth Biennial Conference on Carbon*, Boston, Summary of papers, 1969, p. 72.
([27]) B. L. BUTLER et R. J. DIEFENDORF, *Ninth Biennial Conference on Carbon*, Boston, Summary of papers, 1969, p. 161.
([28]) W. RULAND, *Conference on Fibers for Composites : Strength, Structure and Stability*, University of Sussex, Brighton, Summary of papers, 1969, p. 10.
([29]) R. D. HEIDENREICH, W. M. HESS et L. L. J. BAN, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, p. 1.
([30]) R. PERRET et W. RULAND, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, p. 308.
([31]) R. PERRET et W. RULAND, *J. Appl. Cryst.*, 1, 1968, p. 257.
([32]) C. HÉRINCKX, R. PERRET et W. RULAND, *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 46, 1969, p. 400.

(Union Carbide
European Research Associates,
rue Gatti-de-Gamond, 95,
B-1180, *Bruxelles, Belgique.)*

CINÉTIQUE CHIMIQUE. — *Sur l'aspect corrélatif de la vitesse et de l'émission lumineuse des réactions d'oxydation en phase gazeuse.* Note (*) de Mmes **Christine Jacod**, **Monique Locqueneux-Lefebvre**, MM. **Henri James** et **Paul Laffitte**, Membre de l'Académie.

L'assimilation des deux facteurs expérimentaux considérés de l'activité réactionnelle apparaît généralement possible malgré certaines restrictions d'application.

Les réactions d'oxydation par l'oxygène des composés hydrocarbonés s'accompagnent généralement d'émissions de lumière. Il est donc possible de les observer en enregistrant la lumière émise par la réaction en fonction du temps. Cette méthode a été utilisée en particulier dans l'étude de la réaction lente en chaînes ramifiées de basse ([1]) et de haute ([2]) température des hydrocarbures légers et de l'acétaldéhyde [([3]), ([4])]. On peut cependant s'interroger sur la signification d'une telle mesure.

Expérimentalement, on observe un comportement comparable, en première approximation, de la vitesse *relative à la variation de pression* W et de l'intensité de l'émission lumineuse I durant une réaction en chaînes ramifiées.

On suppose donc que la mesure de l'intensité de la lumière émise par la réaction est représentative de l'évolution de la « vitesse » de celle-ci ou, plus précisément, qu'il existe une certaine proportionnalité entre la vitesse de la ou des réactions responsables de la luminescence et la vitesse globale de la réaction. Cette hypothèse implique que les réactions susceptibles de s'accompagner de lumière procèdent de la ramification, celle-ci imposant sa vitesse à tout le processus réactionnel.

Les particularités présentées par la réaction lente de l'éthane entre 400 et 600°C nous ont donné l'occasion de tester cette proposition.

Le domaine réactionnel étudié par les émissions lumineuses ([5]) se divise en effet en deux régions bien définies par les lois que l'on y observe :

$$\operatorname{Log} I_M = a_1 \operatorname{Log} P + b_1 \quad \text{dans la région des « basses » pressions,}$$

$$I_M = a_2 P + b_2 \quad \text{dans la région des « hautes » pressions,}$$

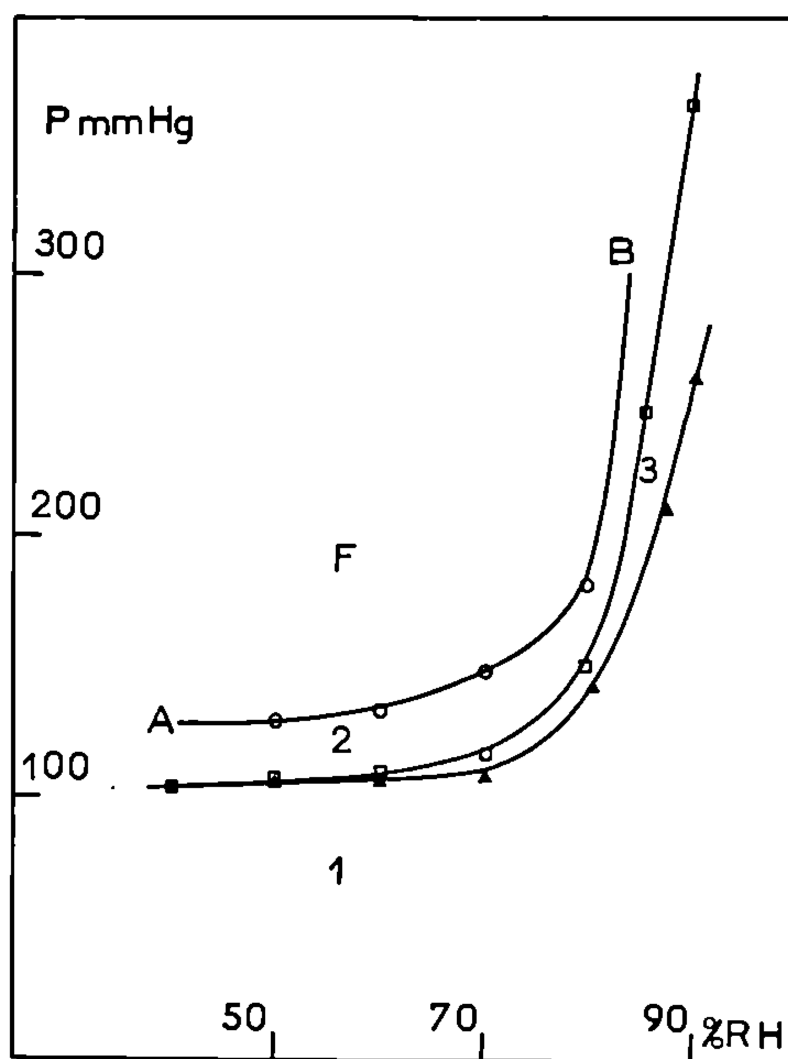
la relation $\tau P^{-n} = \text{Cte}$ se vérifiant dans tout le domaine de réaction lente (τ représente la période d'induction et P la pression initiale du mélange; n, a_1, a_2, b_1 et b_2 sont des constantes).

On observe enfin un facteur d'évolution φ_{ev} positif et constant durant une fraction très importante de la période d'induction ([6]).

1. Comparaison sur l'isotherme 534°C entre l'intensité lumineuse et la vitesse maximales. — Pour les mélanges de 40 à 90 % d'éthane, les variations de la vitesse maximale W_M avec la pression initiale

suivant des lois semblables à celles observées pour l'intensité lumineuse, nous déterminons à nouveau deux régions représentées sur la figure 1 (AB est la limite d'explosion; la région 3 est une zone de transition).

Nous avons comparé les pressions limites de ces régions déterminées par les mesures d'intensité de l'émission lumineuse d'une part et par celles de la vitesse d'autre part. L'erreur commise sur la lecture de la pression initiale est évaluée à $\pm$ 0,5 mm de mercure et celle sur la détermination graphique des limites à $\pm$ 2,5 mm de mercure, soit une erreur



Les domaines de « basse » (1) et de « haute » (2) pression de la réaction lente de haute température de l'éthane.

globale maximale de $\pm$ 3 mm de mercure. Aux erreurs expérimentales près, nous avons constaté que ces pressions sont égales : I_M et W_M suivent donc des lois analogues dans des domaines rigoureusement identiques.

Par contre, les ordres mesurés dans le domaine des « basses » pressions, identiques pour l'oxygène, diffèrent pour l'hydrocarbure :

$$I_M = k(P_{O_2})_0(P_{RH})_0, \qquad W_M = k'(P_{O_2})_0(P_{RH})_0^{1,4}.$$

Nous avons ensuite comparé les périodes d'induction ou durées réactionnelles nécessaires à l'obtention des maximums I_M et W_M en évaluant les décalages de temps moyen $\overline{\Delta t}$ définis par $\Delta t = \tau_I - \tau_W$. Les erreurs commises sur les mesures de τ sont de deux sortes :

— une erreur sur la lecture de τ évaluée à $\pm$ 0,5 mm sur les enregistrements effectués à vitesses variables;

— une erreur sur l'appréciation de la position du maximum qui varie selon les conditions de pression et de concentration.

Suivant les cas, l'erreur globale sera comprise entre $\pm 0{,}4$ s pour les durées réactionnelles les plus courtes et ± 7 s pour les plus longues [6]. Pour chaque concentration, nous avons calculé un $\overline{\Delta t}$ dans chacun des deux domaines réactionnels. Dans tous les cas, sauf pour le mélange 90 %, le décalage de temps, compte tenu des erreurs de mesure, est toujours *positif*; le maximum de la vitesse relative à la variation de pression a donc lieu *avant* le maximum de l'intensité lumineuse. Ce résultat a déjà été observé qualitativement dans l'oxydation lente de basse température du propane [1]. Dans les autres études, on suppose généralement que les réactions émettant de la lumière sont plus ou moins des réactions de fin de chaînes, ce qui coïncide avec nos propres constatations.

2. Comparaison des évolutions de la « vitesse » W et de l'intensité de l'émission lumineuse I. — Dans le domaine des « hautes » pressions comme dans celui des « basses » pressions, nous observons des *facteurs d'évolutions* φ *constants* durant une *fraction très importante* de la période d'induction; ceci aussi bien sur les enregistrements d'émission lumineuse que sur ceux de la vitesse. Nous avons reporté dans le tableau les valeurs des temps durant lesquels ces facteurs d'évolution sont constants en tenant compte des erreurs de lecture et d'appéciation de ces temps. On constate qu'ils sont égaux, c'est-à-dire que l'intensité lumineuse maximale et la vitesse de la réaction suivent des *lois exponentielles* durant une *fraction égale de la période d'induction.* De plus, les variations de φ_I et φ_W avec les paramètres expérimentaux sont analogues.

Tableau.

Concentration en % d'éthane.	P (mm Hg).	t_I (s).	t_W (s.)
90	394	$3,1 \pm 0,1$	$3 \pm 0,1$
80	162,5	$11 \pm 0,1$	$11 \pm 0,1$
70	135,5	$16,9 \pm 0,1$	$16,8 \pm 0,1$
60	130,5	23 ± 1	23 ± 1
50	112,75	29 ± 2	28 ± 2
40	116,5	40 ± 2	43 ± 2

Il ressort de cette étude que l'assimilation des deux facteurs expérimentaux exprimant l'activité d'une réaction tels que l'intensité de l'émission lumineuse accompagnant cette réaction et la vitesse de l'évolution de la pression du milieu réactionnel est généralement possible avec toutefois certaines restrictions que l'on se doit d'expliquer.

Nous avons noté celle relative à l'atteinte du maximum d'activité de la réaction qui n'est pas identique pour les deux facteurs en cause tant du point de vue chronologique que du point de vue de leurs expressions

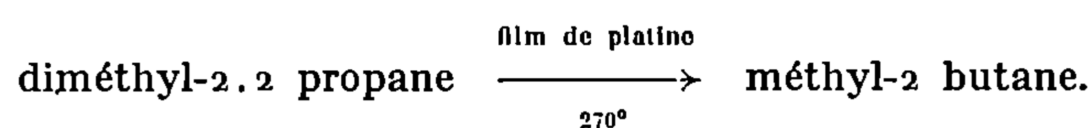
cinétiques. Cette restriction est, sur le plan expérimental, de faible portée et s'explique par les conditions mêmes de fin de l'évolution réactionnelle.

(*) Séance du 3 décembre 1969.
(1) M. LEFEBVRE, *Thèse*, Paris, 1964; *Rev. I. F. P.*, 19, n° 10, 1964, p. 1-38.
(2) L. R. SOCHET, *Thèse*, Lille, 1967.
(3) L. M. POSTNIKOV, V. YA. SHLYAPINTOKH et V. F. SHUVALOV, *Russ. J. of Phys. Chem.*, 36, n° 10, 1962, p. 1237.
(4) V. VIOSSAT, J. CHAMBOUX et M. LUCQUIN, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 3585.
(5) M. LOCQUENEUX-LEFEBVRE et H. JAMES, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1862-1866.
(6) C. JACOD, *D. E. A.*, Paris, 1969.

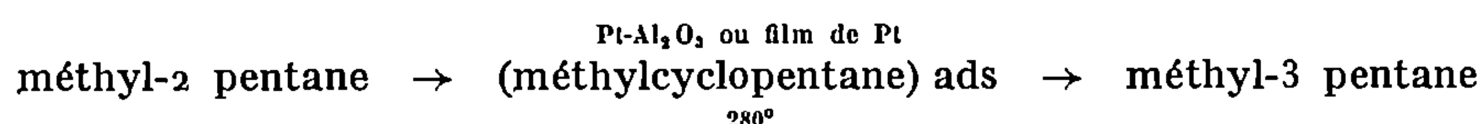
(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie générale,
1, rue Victor-Cousin,
75-Paris, 5e
et *C. N. R. S., Centre de Recherches*
sur la Chimie de la Combustion
et des Hautes températures,
45-Orléans-la-Source,
Loiret.)

CATALYSE. — *Hydrogénolyse du méthyl* (^{13}C)-*cyclopentane sur platine-alumine* 10 %. *Réarrangement squelettal au cours de l'hydrogénolyse des cycles pentaniques.* Note (*) de Mme **Dagmar Tomanova** (1), MM. **Christian Corolleur** et **François G. Gault**, transmise par M. Marcel Prettre.

Il a été montré que les réarrangements de squelette se produisent non seulement sur les sites acides mais aussi sur les sites métalliques des catalyseurs de reforming [(2), (3)]. Deux mécanismes d'isomérisation sur métal ont été mis en évidence. L'un fait intervenir des migrations de méthyle ou d'alcoyle dans la phase adsorbée (2) :



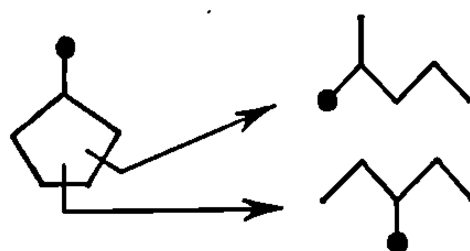
L'autre mécanisme peut être représenté par la succession d'une déhydrocyclisation en espèce cyclopentanique et d'une ouverture de cycle (3) :



Une étude récente de l'isomérisation du méthyl-2 pentane utilisant le carbone 13 comme traceur (4) a suggéré qu'il pouvait y avoir sur certains catalyseurs (Pt-Al_2O_3 10%, films de platine) superposition des deux mécanismes, c'est-à-dire migration de méthyle au cours de l'une des étapes de déhydrocyclisation ou d'ouverture du cycle.

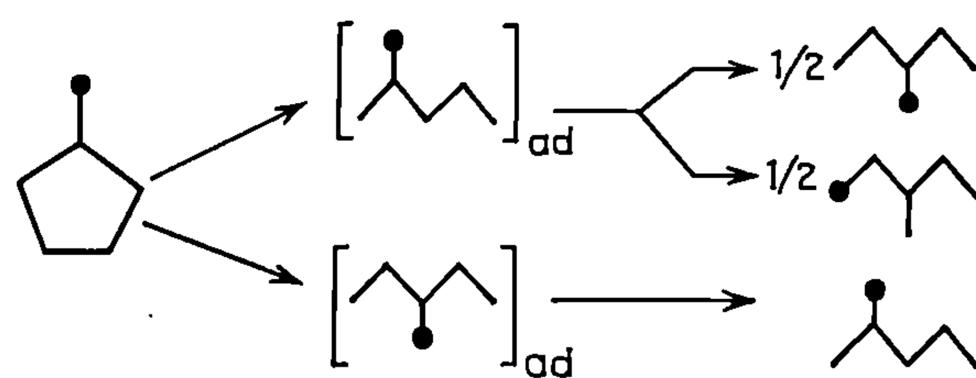
Pour vérifier cette hypothèse nous avons étudié l'hydrogénolyse du méthyl (^{13}C)-cyclopentane sur platine-alumine 10 %. Sur ce catalyseur les produits de réactions sont principalement le méthyl-2 et le méthyl-3 pentane.

Une ouverture normale du cycle, sans complication supplémentaire, devrait conduire au méthyl-2 pentane (^{13}C)-1 et au méthyl (^{13}C)-3 pentane.



(Mécanisme 1)

Une ouverture de cycle accompagnée de migration de méthyle devrait donner le méthyl-2 pentane (^{13}C)-1 ainsi que les méthyl-3 pentane (^{13}C)-1 et méthyl (^{13}C)-3 pentane en quantités égales.



(Mécanisme 2)

La distribution des produits de réaction, ainsi que la distribution des variétés isotopiques des méthyl-3 pentane et méthyl-2 pentane sont portés dans les tableaux suivants :

TABLEAU I.

Distribution des produits d'hydrogénolyse du méthylcyclopentane sur $Pt\text{-}Al_2O_3$ 10 %.

T (°C).	Conversion.			
230	59,5	78,0	17,6	4,4
268	100	71,4	21,4	6,9
271	100	63,5	25,6	10,9

TABLEAU II.

Distribution des variétés isotopiques des méthylpentanes obtenus par hydrogénolyse du méthylcyclopentane sur platine-alumine 10 %.

T (°C).		ou			ou	ou
230	100	0	0	100	0	0
268	63	37	0	87	10	3
271	50	50	0	85	7	8
Calculé selon :						
le mécanisme 1.......	100	0	0	100	0	0
» 2.......	50	50	0	100	0	0

A 230°, seuls sont obtenus le méthyl-2 pentane (^{13}C)-1 et le méthyl (^{13}C)-3 pentane.

A 270°, on obtient aussi des quantités notables de méthyl-3 pentane (^{13}C)-1 [ou (^{13}C)-2], qui représente presque la moitié des méthyl-3 pentanes formés.

Ceci suggère qu'une migration de méthyle, inexistante à 230°, accompagne à 270° l'ouverture du cycle pentanique.

La présence de 10 à 15 % de méthyl-2 pentanes marqués en des positions anormales montre de plus qu'un ou plusieurs autres mécanismes plus complexes doivent aussi intervenir à cette température.

En conclusion, l'hydrogénolyse du méthylcyclopentane à 270° n'est pas seulement une simple ouverture de cycle, mais comporte en même temps un réarrangement complet du squelette carboné. Ce réarrangement se fait principalement, mais non uniquement, suivant le mécanisme 2.

PARTIE EXPÉRIMENTALE. — Le méthyl (^{13}C) cyclopentanol-1 a été préparé par synthèse magnésienne à partir de 0,3 mmole d'iodure de méthyle (^{13}C) à 55 % de pureté isotopique. La transformation de l'alcool en méthylcyclopentène puis en méthylcyclopentane, l'hydrogénolyse de l'hydrocarbure et la séparation des produits de réaction sont réalisées dans un même appareil à flux déjà décrit [4] comportant un microréacteur à injection discontinue, une série de réacteurs catalytiques et un dispositif de chromatographie en phase vapeur.

Les spectres de masse des différentes molécules recueillies sont enregistrés dans la région des ions parents et des fragments en C_5 et C_4. La comparaison des spectres obtenus avec ceux des variétés isotopiques pures préparées par ailleurs [5] permet de localiser le carbone 13 dans chaque molécule.

(*) Séance du 12 novembre 1969.

(1) Adresse actuelle : Institute of Chemical Process Fundamentals, Czechoslovak Academy of Sciences, Praha-6, Suchdol.

(2) J. R. ANDERSON, B. G. BAKER, *Proc. Roy. Soc*, A, 271, 1963, p. 402; J. R. ANDERSON et N. R. AVERY, *Journal of Catalysis*, 2, 1963, p. 542; 5, 1966, p. 446; 7, 1967, p. 315.

(3) Y. BARRON, G. MAIRE, D. CORNET, J. M. MULLER et F. G. GAULT, *Journal of Catalysis*, 2, 1963, p. 152; 5, 1966, p. 428.

(4) C. COROLLEUR, S. COROLLEUR et F. G. GAULT, à paraître au *Journal of Catalysis*; C. COROLLEUR, *Thèse*, Caen, 1969.

(5) C. COROLLEUR, S. COROLLEUR et F. G. GAULT, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie générale B,*
Faculté des Sciences,
esplanade de la Paix,
14-*Caen, Calvados.*)

ÉLECTROCHIMIE APPLIQUÉE. — *Étude de l'adsorption du cuivre par les résines en milieu chlorure cuivrique neutre et concentré.* Note (*) de M. **Mario Nardin** et Mme **Simone Talbot-Besnard**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'adsorption par les résines du cuivre Cu (II) à l'état de traces en milieu HCl a fait l'objet de nombreuses études [(1), (2)]. Nous présentons dans cette Note les résultats concernant l'adsorption du Cu (II) par une résine anionique et une résine cationique en milieu chlorure cuivrique neutre en présence des chlorures des métaux alcalins à une teneur de 0,1 N métal alcalin.

Nous avons montré qu'il est possible de purifier le chlorure cuivrique par la technique d'échange d'ions et d'obtenir du cuivre de haute pureté (3).

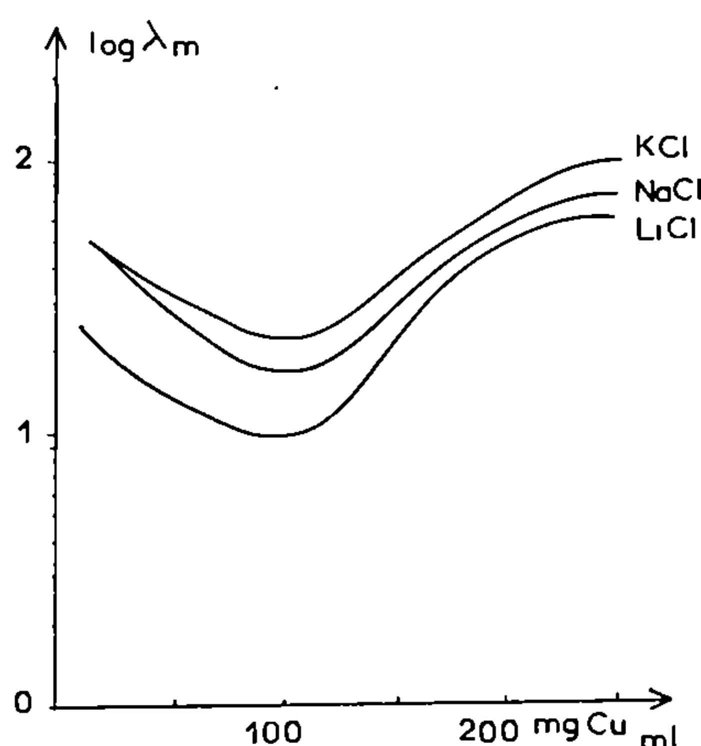


Fig. 1. — Fixation du Cu (II) sur la résine « Dowex » 50 W × 8 en milieu 0,1 N de LiCl, Na Cl et KCl en fonction de la concentration en cuivre bivalent.

Le chlorure cuivrique est obtenu par attaque du métal à l'acide chlorhydrique avec un barbotage d'air ou à l'eau oxygénée ajoutée goutte à goutte. Le coefficient de partage λ_m est défini comme le rapport de la quantité d'éléments adsorbés par 1 g de résine sèche sur la quantité d'éléments contenus dans 1 ml de solution (4).

Le Cu(II) en milieu chlorure cuivrique pur et neutre n'est pas adsorbé par les résines « Dowex » 1 × 8 et « Dowex » 50 W × 8, λ_m n'est plus nul si l'on ajoute à la solution des chlorures de métaux alcalins. La figure 1 représente la variation de λ_m en fonction de la concentration en $CuCl_2$ exprimée en milligrammes de cuivre par millilitre pour les solutions de 0,1 N LiCl, de 0,1 N NaCl et de 0,1 N KCl neutre et la résine « Dowex » 50 W × 8. L'adsorption du Cu(II) par la résine augmente avec la taille de l'élément alcalin. La figure 2 représente la variation de λ_m pour une solution neutre de

$CuCl_2$ à une teneur de 65 mg Cu/ml en fonction de la quantité de lithium ajoutée à la solution sous forme de LiCl pour les résines « Dowex » 1×8 et « Dowex » 50 W×8.

Pour les concentrations en lithium de l'ordre de 15 mg Li/l, nous voyons une adsorption considérable du cuivre par la résine cationique et par la résine anionique. L'adsorption du cuivre par résine anionique « Dowex » 1×8 prouve qu'en solution il existe des complexes de la forme $CuCl_3^-$ de courte période de vie. Pour des quantités croissantes de lithium ajoutées à la solution, les complexes disparaissent et l'adsorption du cuivre diminue. Simul-

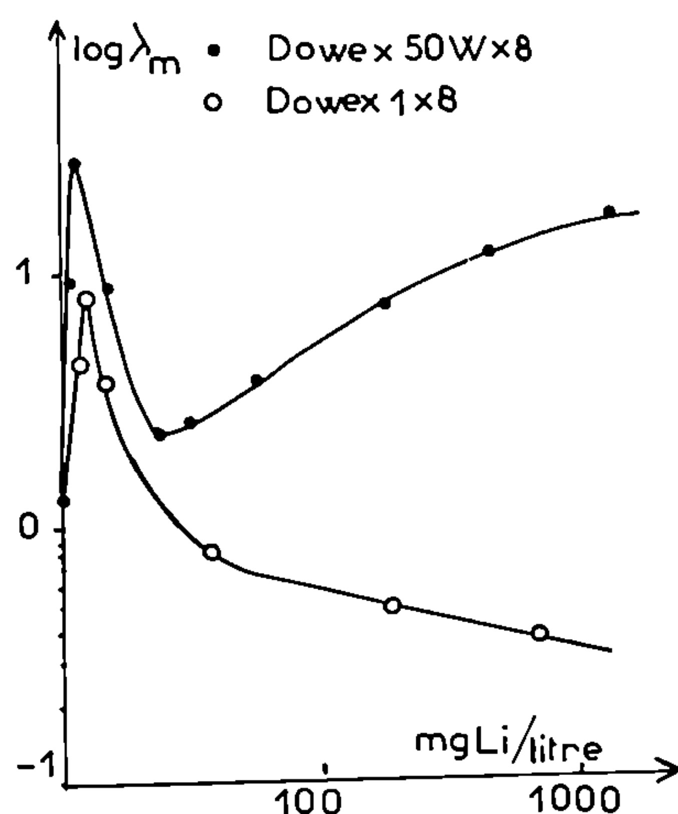
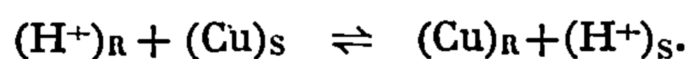


Fig. 2. — Fixation du Cu(II) par les résines anionique « Dowex » 1×8 et cationique « Dowex » 50 W×8 dans une solution de $CuCl_2$ à 65 mg Cu/ml et de Li Cl en fonction de la teneur en lithium.

tanément l'adsorption du cuivre par la résine cationique « Dowex » 50 W×8 augmente.

La réaction d'échange cationique en solution aqueuse est la suivante :



$$(H^+)_R + (Cu)_S \rightleftharpoons (Cu)_R + (H^+)_S.$$

Pour que le cuivre puisse se fixer sur la résine par un échange cationique il doit se trouver sous forme Cu^{2+} ou $CuCl^+$ ce qui montre que les ions du métal alcalin doivent sans doute dissocier la molécule de chlorure cuivrique :



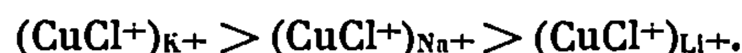
$$CuCl_2 \rightleftharpoons CuCl^+ + Cl^- \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2\,Cl^-.$$

Les expériences d'électrolyse du chlorure cuivrique en présence des chlorures des métaux alcalins montrent que l'addition de lithium favorise le dépôt du métal sur la cathode, ce qui confirme l'existence en solution des ions Cu^{2+}.

Le lithium est le cation secondaire qui donne le meilleur rendement pour l'électrodéposition du cuivre. Pour comparer le rendement obtenu avec d'autres cations des métaux alcalins, supposons le rendement cathodique

égal à 1 pour une solution de 60 mg Cu/ml contenant 350 mg Li/l. En présence de sodium le rendement est 0,75, avec le potassium 0,5 et avec les autres alcalins il est nul.

L'adsorption du Cu(II) par la résine « Dowex » 50 W × 8 en présence des cations secondaires Li^+, Na^+ et K^+ et les résultats d'électrolyse des mêmes solutions montrent que c'est la forme $CuCl^+$ qui se fixe sur la résine et que sa teneur dans la solution augmente avec le rayon atomique du métal alcalin :



$$(CuCl^+)_{K^+} > (CuCl^+)_{Na^+} > (CuCl^+)_{Li^+}.$$

En présence de lithium à une teneur de 10 à 30 mg Li/l, les molécules de chlorure cuivrique donnent la réaction d'équilibre suivante :



$$2\,CuCl_2 \rightleftharpoons CuCl_3^- + CuCl^+.$$

et le complexe $CuCl_3^-$ ainsi formé se fixe sur la résine anionique « Dowex » 1 × 8.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) K. A. Kraus et G. E. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 1953, p. 1460.

(2) K. A. Kraus et G. Nelson, *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy*, Genève, 7, 1956, p. 113.

(3) J. Le Héricy, M. Nardin et Vu Quang King, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 224.

(4) M. Nardin, Mlle Wache et Vu Quang Kinh, *Mém. scient. Rev. Mét.*, 66, 1969, p. 311.

(Centre d'Études de Chimie métallurgique, 15, rue Georges-Urbain, 94-Vitry-sur-Seine, Val-de-Marne.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Influence de la trempe sur le taux de durcissement de monocristaux d'aluminium.* Note (*) de MM. **Jean Czernichow** et **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le taux de durcissement du stade II de déformation de monocristaux d'aluminium diminue après trempe. La diminution dans les mêmes conditions, du volume d'activation montre que l'élimination des boucles de lacunes, par intersection avec les dislocations mobiles, se poursuit jusqu'à la fin du stade II.

Les monocristaux cylindriques d'aluminium sont obtenus par fusion sous vide dans un moule de graphite de pureté nucléaire chauffé par un four déplacé verticalement à une vitesse de 7 cm par heure. Chaque monocristal est découpé en quatre barreaux de 5 cm de long et de 8 mm de

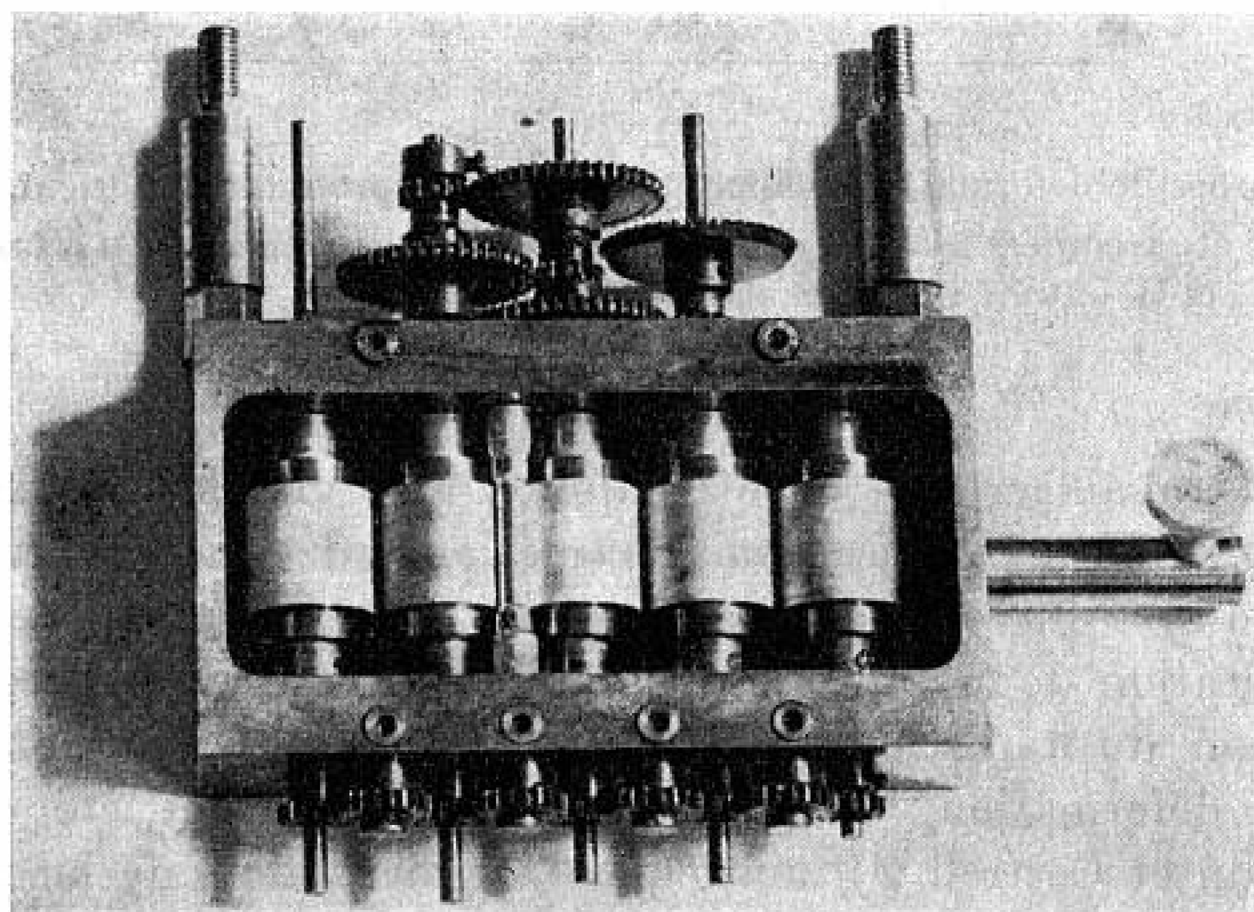


Fig. 1. — Dispositif d'usinage chimique des monocristaux.

diamètre. Ces barreaux sont posés sur des cylindres en acier inoxydable trempant dans un bain de brillantage (acide orthophosphorique : 70 %; acide sulfurique : 25 %; acide nitrique : 5 % à 90°C), et possédant le profil négatif de l'éprouvette de traction (*fig.* 1). Dans leur rotation ces cylindres entraînent le bain qui donne aux cristaux la forme voulue. La partie utile des éprouvettes de traction a un diamètre de 3 mm et une longueur de 22 mm.

La pureté de l'aluminium employé, annoncée par le fournisseur, Johnson Matthey, est de 99,999 %. Des mesures de résistivité effectuées

dans le service de M. Dimitrov au C.E.C.M. de Vitry conduisent à un taux global d'impuretés de 50.10^{-6} (avant et après fusion).

Les éprouvettes de traction sont recuites à 630°C pendant 12 h et refroidies lentement ou trempées de températures comprises entre 650 et 550°C dans de l'eau à 25°C. Les essais de traction ont été réalisés sur une machine « Instron » sur laquelle nous avons adapté un montage per-

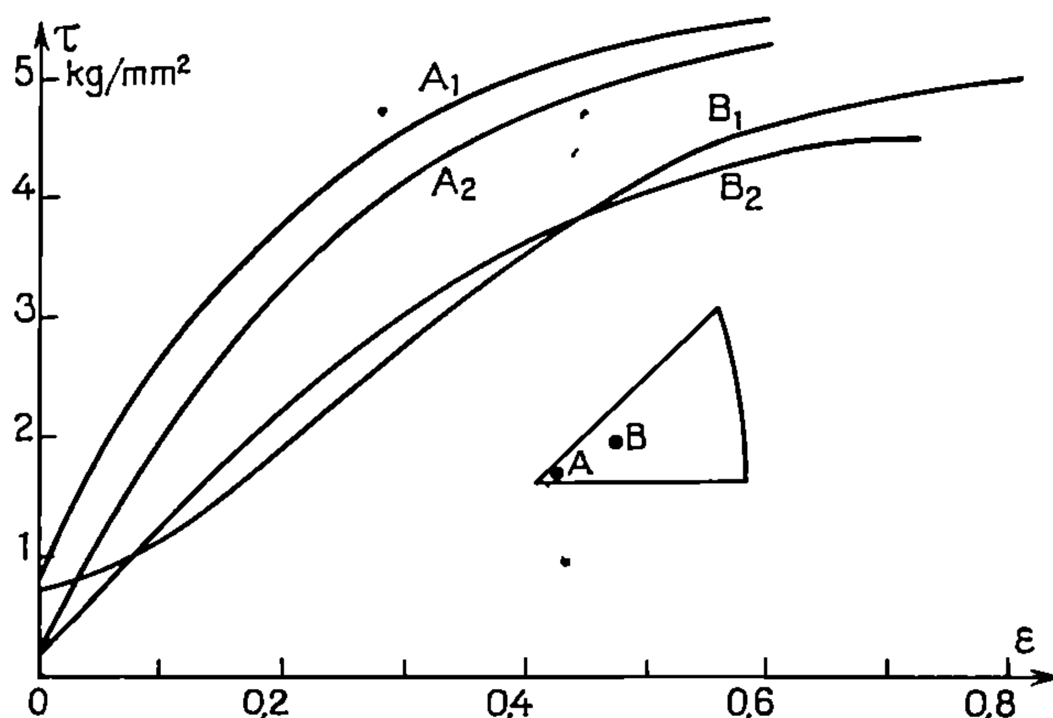


Fig. 2. — Courbes de déformation (cission-glissement) d'éprouvettes d'orientation A et B. A_1 et B_1 ont été trempées à 630°C dans de l'eau à 25°C et vieillies 24 h à la température ambiante. A_2 et B_2 ont été simplement recuites.

mettant de travailler dans l'azote liquide. Les vitesses de déformation sont de 2.10^{-2} cm/mn pour les essais de traction et de 5.10^{-2} à 5.10^{-4} cm/mn pour les mesures du volume d'activation.

L'augmentation de la limite élastique à 77°K après trempe, ainsi que la diminution du taux de durcissement initial et la prolongation du stade I de déformation, visibles sur la figure 2, ont été déjà constatés [Maddin et Cottrell ([1])] ainsi que l'augmentation de la charge à la rupture.

Nous constatons de plus (*fig.* 2) une nette diminution du taux de durcissement du stade II des éprouvettes trempées qui passe ainsi de 10,3 kg/mm² (éprouvette B_2) à 8,75 kg/mm² (éprouvette B_1) ([5]). La variation du taux de durcissement disparaît dans le cas d'une orientation de l'axe de traction proche de [001] (*fig.* 2, courbes A_1 et A_2). On voit ainsi que le glissement est relativement plus difficile dans les systèmes secondaires des éprouvettes trempées où il existe des boucles de lacunes. Conformément aux hypothèses théoriques [Saada et Washburn ([2]), Sharp et Foreman ([3])] les dislocations des systèmes primaires éliminent par intersection les boucles de lacunes et facilitent le passage des dislocations suivantes dans ces mêmes plans primaires. La déformation par glissements secondaires est fortement ralentie par les boucles de lacunes parallèles aux plans

de glissement primaires. Quelques observations de microscopie électronique, avant et après traction, semblent confirmer cette hypothèse. Le glissement primaire est donc relativement plus important dans les éprouvettes trempées, ce qui doit conduire à un dépassement notable de la zone [001], [111] par l'axe de traction, observé à température ambiante par Tanner et Maddin [4].

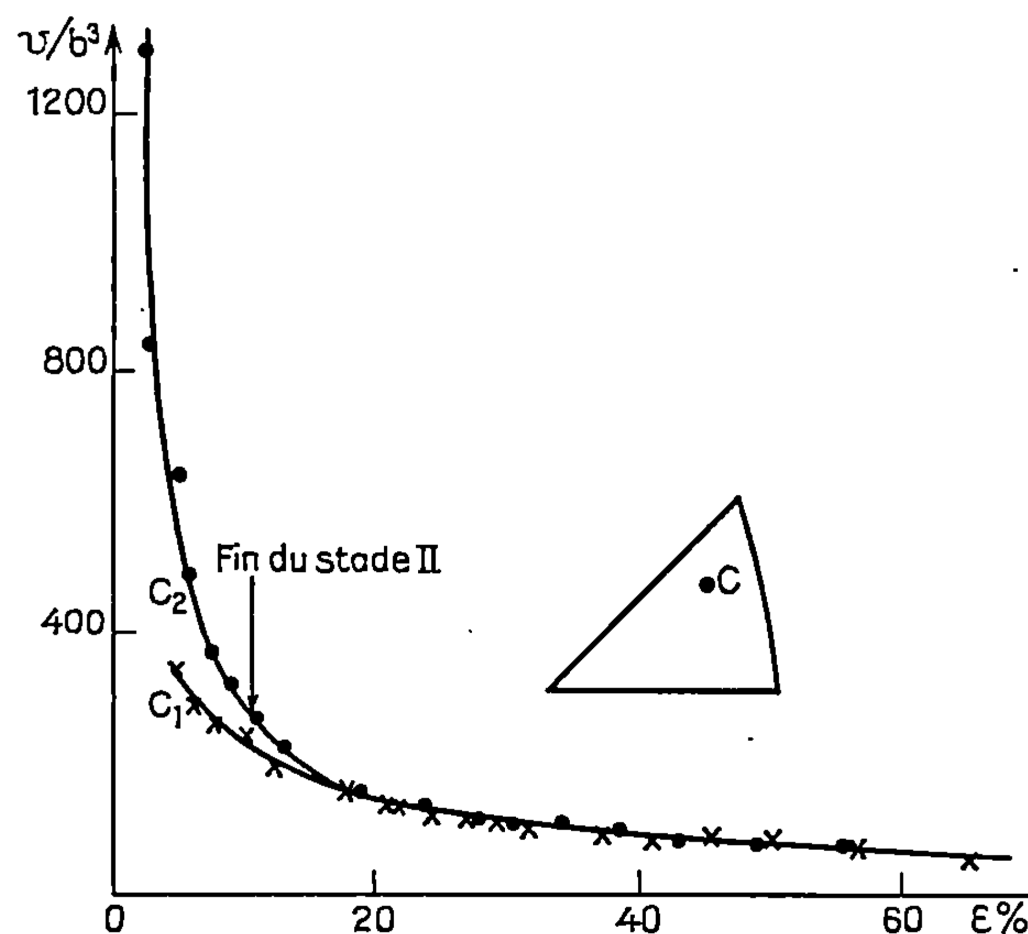


Fig. 3. — Volume d'activation d'éprouvettes trempées (C_1) et recuites (C_2) en fonction du glissement.

Le volume d'activation (*fig.* 3) des éprouvettes trempées est plus faible que celui des éprouvettes recuites jusqu'à la fin du stade II, ce qui montre bien que les dislocations des systèmes secondaires continuent, dans ce stade, à éliminer les dernières boucles de lacunes.

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) R. MADDIN et A. H. COTTRELL, *Phil. Mag.*, 46, 1955, p. 735.
(2) G. SAADA et J. WASHBURN, *J. Phys. Soc. Japan*, 18, 1963, p. 43.
(3) A. J. E. FOREMAN et J. V. SHARP, *Phil. Mag.*, 19, 1969, p. 931.
(4) L. E. TANNER et R. MADDIN, *Acta Met.*, 7, 1959, p. 76.
(5) J. CZERNICHOW, *Thèse de 3e cycle*, Paris, 1969.

(Laboratoire de Chimie appliquée,
Faculté des Sciences de Paris,
11, rue Pierre-et-Marie-Curie,
75-Paris, 5e.)

MÉTALLOGRAPHIE. — *Étude par analyse thermique de trempe des transformations structurales développées dans l'alliage à 2,4 % poids de cuivre et mise en évidence d'une température de transformation* ω_S. Note (*) de MM. PATRICK VAN EFFENTERRE et GEORGES CIZERON, présentée par M. Georges Chaudron.

La phase β (cubique centrée, stable à haute température) de l'alliage Zr-Cu à 2,4 % Cu ne peut être maintenue à la température ambiante par trempe. Elle se transforme, comme l'a montré une étude antérieure ([1]), soit suivant le processus prévu par le diagramme d'équilibre en (α + Zr_2Cu)

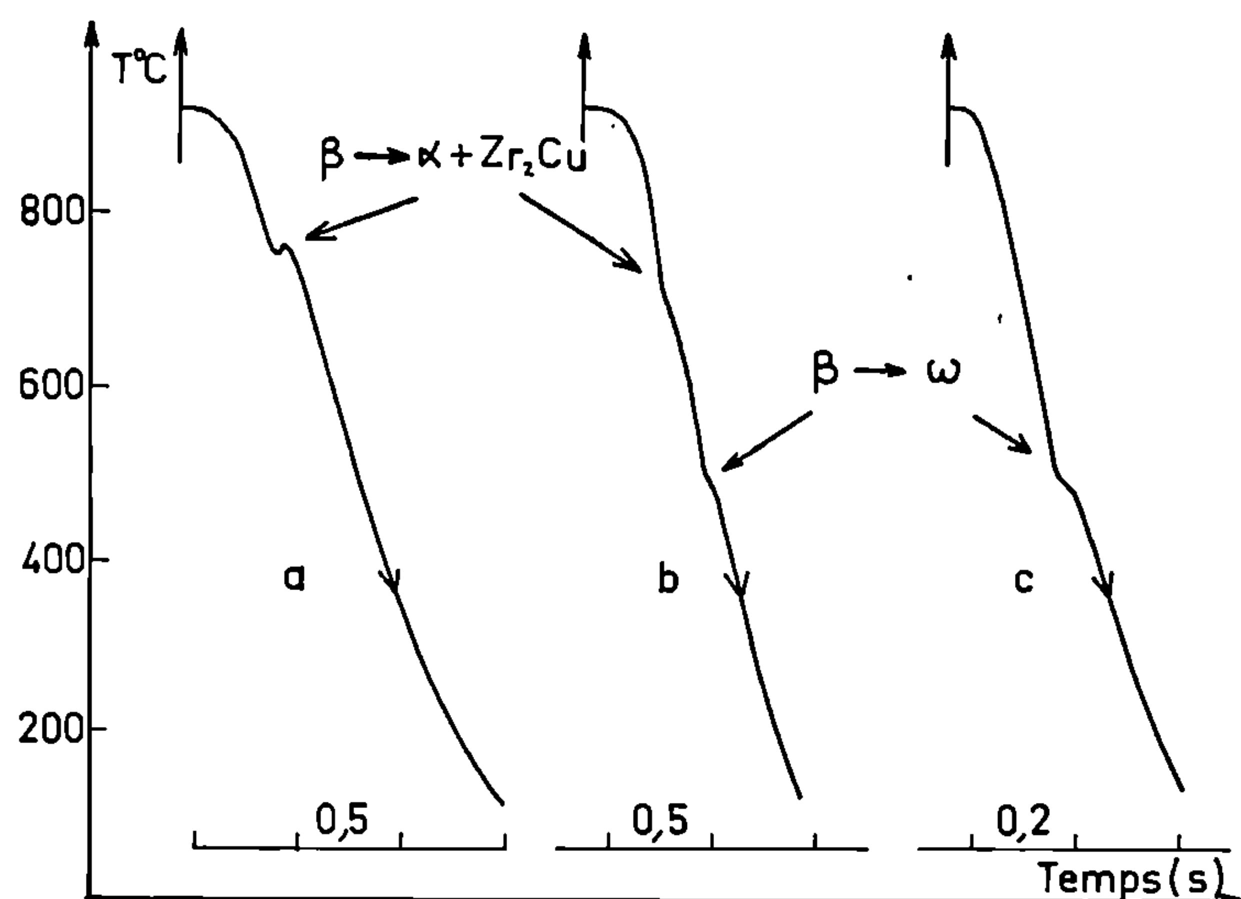
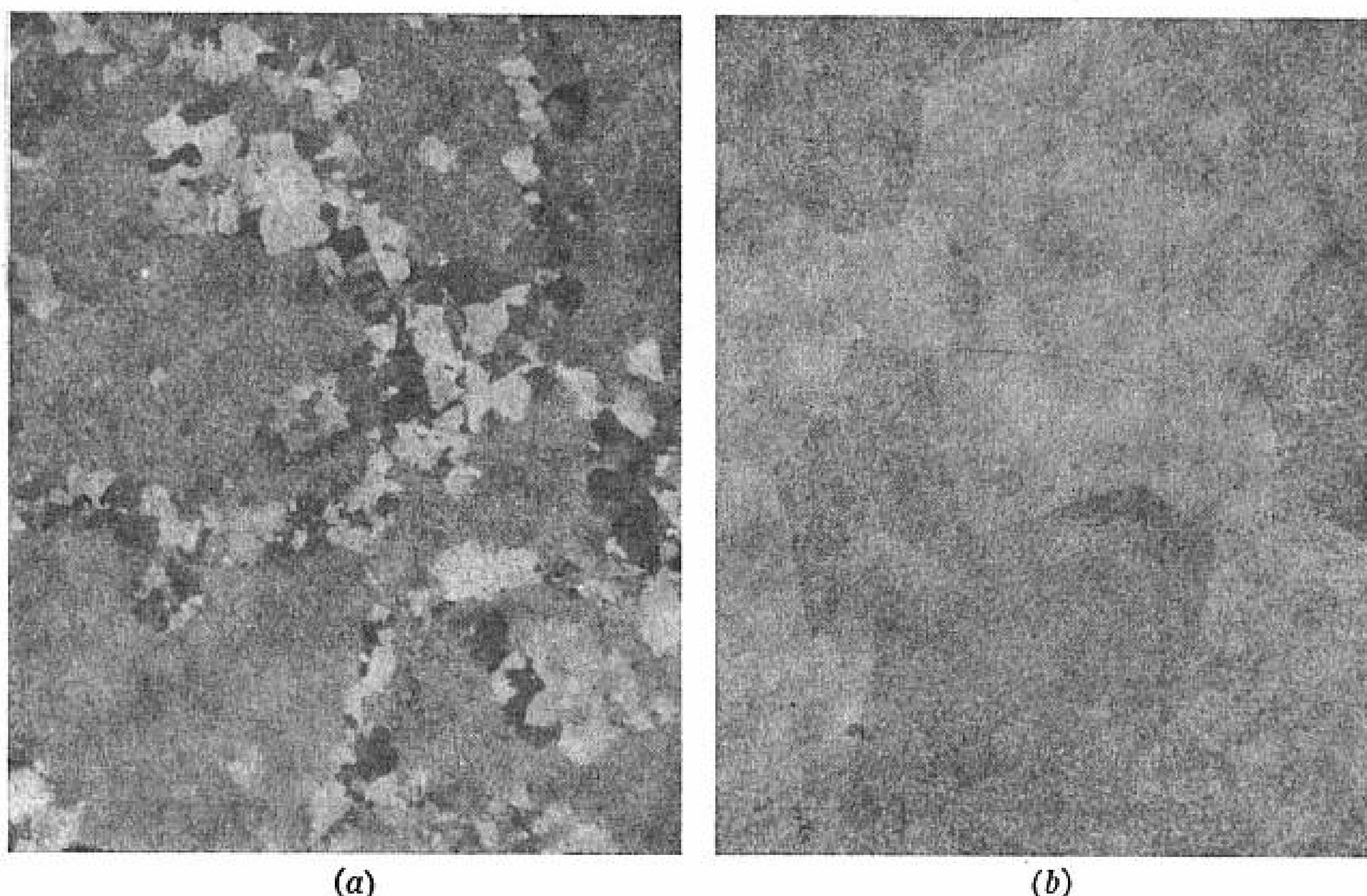


Fig. 1. — Courbes de refroidissement de l'alliage Zr-Cu à 2,4 % poids Cu
a. V = 800°C/s ; *b*. V = 1 700°C/s ; *c*. V = 3 000°C/s.

aux faibles vitesses de refroidissement, soit aux vitesses plus élevées suivant un processus martensitique en une phase submicroscopique ω de symétrie hexagonale et de rapport $c/a \simeq 0,624$.

Le diagramme de trempe en refroidissement continu de cet alliage n'avait pu être déterminé pour des vitesses supérieures à 200°C/s; la dilatométrie de trempe, qui était la technique d'investigation utilisée dans cette précédente étude, ne permettait pas en effet d'obtenir des vitesses de refroidissement plus élevées, en raison de l'inertie thermique du montage employé. Nous avons mis au point un appareil d'analyse thermique de trempe rapide, qui permet de réaliser des vitesses de refroidissement variées, atteignant jusqu'à 10 000°C/s. Le principe en est connu : il s'agit d'enregistrer la température θ de l'échantillon en fonction du

temps lors d'une trempe. Celle-ci est réalisée dans nos expériences par soufflage d'hélium. Le phénomène thermique, généralement exothermique, qui accompagne toute transformation obtenue au refroidissement se manifeste sur la courbe $\theta = f(t)$ enregistrée, par une sorte de palier ou une double variation transitoire de pente; de ces anomalies on peut



(*a*) (*b*)

Fig. 2. — Structure de l'alliage à 2,4 % poids Cu
a. Après trempe à 1 700°C/s, G = 105;
b. Après trempe à 4 500°C/s, G = 105.

déduire le domaine de température dans lequel s'effectue chaque transformation.

Le but de cette Note est de montrer l'application de l'analyse thermique de trempe rapide à l'étude de l'évolution structurale de l'alliage de zirconium à 2,4 % poids de cuivre.

L'alliage étudié contenait 2,35 % poids de cuivre; par ailleurs, d'autres éléments ont été dosés dont les teneurs étaient les suivantes :

Impuretés.	Teneurs en 10^{-6}.	Impuretés.	Teneurs en 10^{-6}.
Al	60	Zn	80
Cr	40	C	150
Fe	140	Cl	150
Hf	150	H_2	8
Mg	70	N_2	20
Sn	80	O_2	600

Les échantillons ayant la forme de plaquettes de $3 \times 3 \times 0{,}3$ mm, ont été homogénéisés pendant 5 mn à 920°C sous un vide inférieur à $3 \cdot 10^{-6}$ Torr

avant d'être trempés. Les vitesses de refroidissement ont varié de 10 à 10 000°C/s. Trois exemples de courbes $\theta = f(t)$ enregistrées sont indiqués (*fig.* 1). D'autre part, l'évolution structurale a été suivie par voie micrographique. Après trempe, chaque échantillon est poli mécaniquement au papier 600 de façon à abraser la couche superficielle inévitablement contaminée, puis poli électrolytiquement.

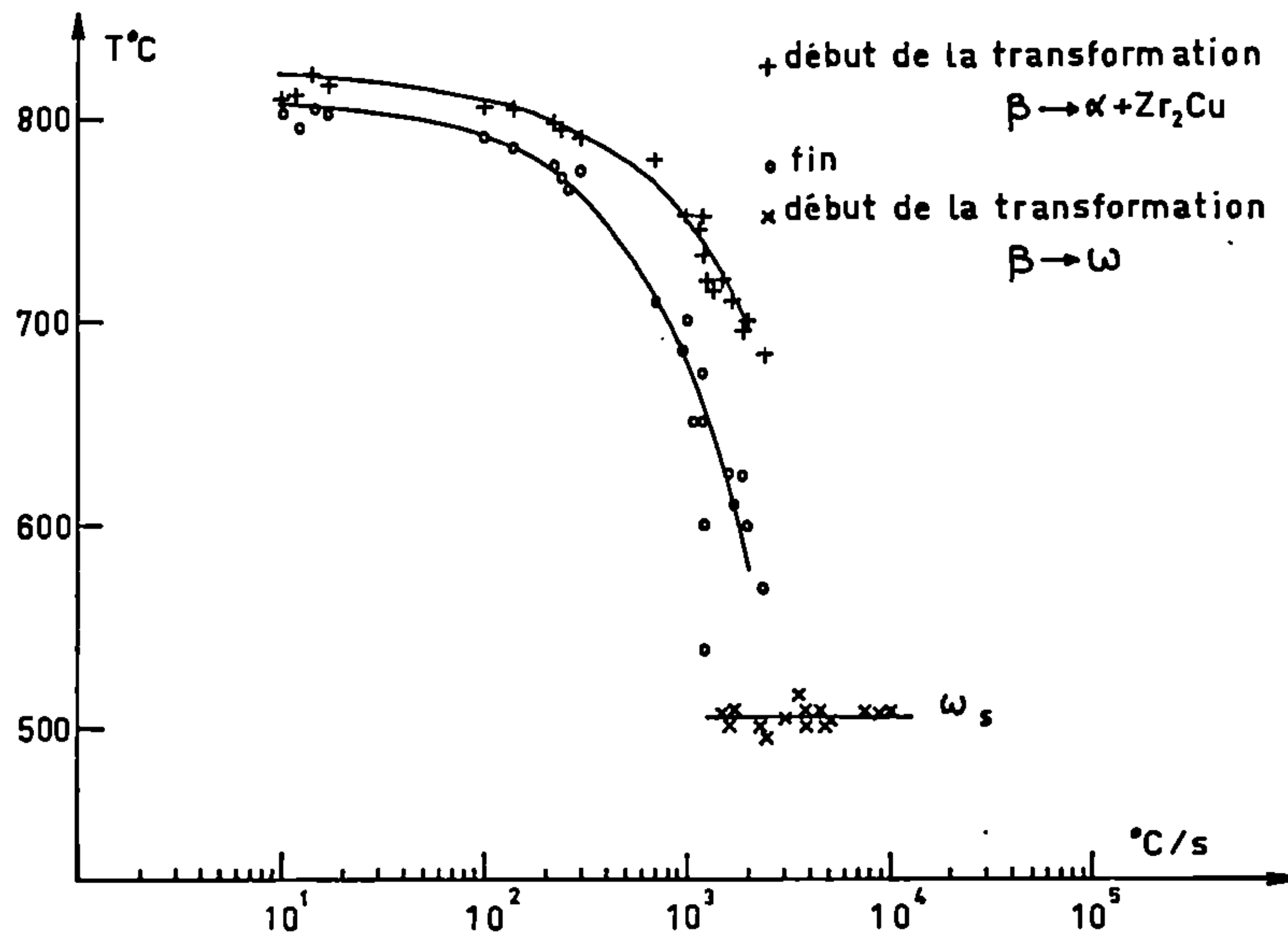


Fig. 3. — Influence de la vitesse de refroidissement sur les températures de transformation de l'alliage Zr + 2,4 % poids Cu.

Ces essais nous ont ainsi permis de mettre en évidence trois types d'évolution :

— Jusqu'à 1400°C/s environ, la courbe $\theta = f(t)$ ne présente qu'une anomalie (courbe *a*, *fig.* 1) : elle correspond à la transformation $\beta \rightarrow \alpha + Zr_2Cu$, dite en « rosaces ».

— De 1400 à 3000°C/s environ, en plus de cette première anomalie, dont la température diminue constamment au fur et à mesure que la vitesse de trempe augmente, apparaît vers 505°C une seconde anomalie qui correspond à la transformation $\beta \rightarrow \omega$ (courbe *b*, *fig.* 1). La micrographie (*fig.* 2 *a*) montre la coexistence de ces deux phases : les limites des ex-grains β, transformés en ω (ce qui a été confirmé par examens aux rayons X) sont soulignés par un chapelet de « rosaces ».

— Au-delà de 3 000°C/s, seule la transformation $\beta \rightarrow \omega$ est observée (courbe *c*, *fig.* 1). La microstructure correspondante est donnée par la figure 2 *b*. D'autre part, quelle que soit la vitesse de trempe, la température ω_s d'apparition de cette phase ω reste *constante* (à la précision des mesures) et égale à 505°C.

Ces différents résultats nous ont permis de tracer les courbes montrant l'influence de la vitesse de refroidissement sur les transformations structurales dont l'alliage à 2,4 % poids de cuivre est le siège (*fig.* 3).

En conclusion, l'analyse thermique de trempe s'est révélée une méthode appropriée pour l'étude de l'évolution de l'alliage de zirconium à 2,4 % poids de cuivre; elle nous a permis de compléter les résultats précédemment obtenus par dilatométrie de trempe, de confirmer l'existence de la transformation $\beta \rightarrow \omega$, d'en préciser la température ω_s dont la constance en fonction de la vitesse de refroidissement croissante est un argument supplémentaire en faveur d'un mécanisme de transformation martensitique par cisaillement.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) A. COUTERNE, G. CIZERON et P. LACOMBE, *J. Nucl. Mat.*, 27, 1968, n° 2.

(*Laboratoire de Métallurgie*
de l'I.N.S.T.N.,
C. E. N. Saclay,
B. P. n° 6,
91-*Gif-sur-Yvette, Essonne.*)

MÉTALLURGIE. — *Étude de la solubilité du soufre dans le nickel.* Note (*) de MM. **Nisso Barbouth** et **Jacques Oudar**, présentée par M. Georges Chaudron.

La solubilité du soufre dans le nickel a été étudiée entre 900 et 1300°C au moyen d'une méthode radiochimique. Les lois de variation de la solubilité en fonction de la composition de la phase vapeur constituée de mélanges H_2-H_2S ainsi que les limites d'existence des solutions solides nickel-soufre ont été déterminées.

Au cours d'études antérieures effectuées sur le cuivre (1) et l'argent (2) nous avons montré qu'il était possible de déterminer la solubilité du soufre dans un métal au moyen de l'isotope radioactif ^{35}S. L'utilisation dans ces expériences de sulfure d'hydrogène marqué au soufre 35, émetteur de rayonnement β, permettait une détermination très précise des quantités dissoutes grâce à une méthode dont le principe a été décrit antérieurement (3). Les échantillons de nickel utilisés dans cette étude étaient monocristallins et de pureté nominale 99,993 %. Afin d'éliminer le carbone et l'oxygène, impuretés principales, ils étaient soumis à des traitements préalables sous hydrogène pur, à 1200°C, pendant quelques jours. Après de tels traitements la surface des échantillons était polie mécaniquement sur papier abrasif humide de grosseur de grains décroissante puis polie par dissolution chimique du métal.

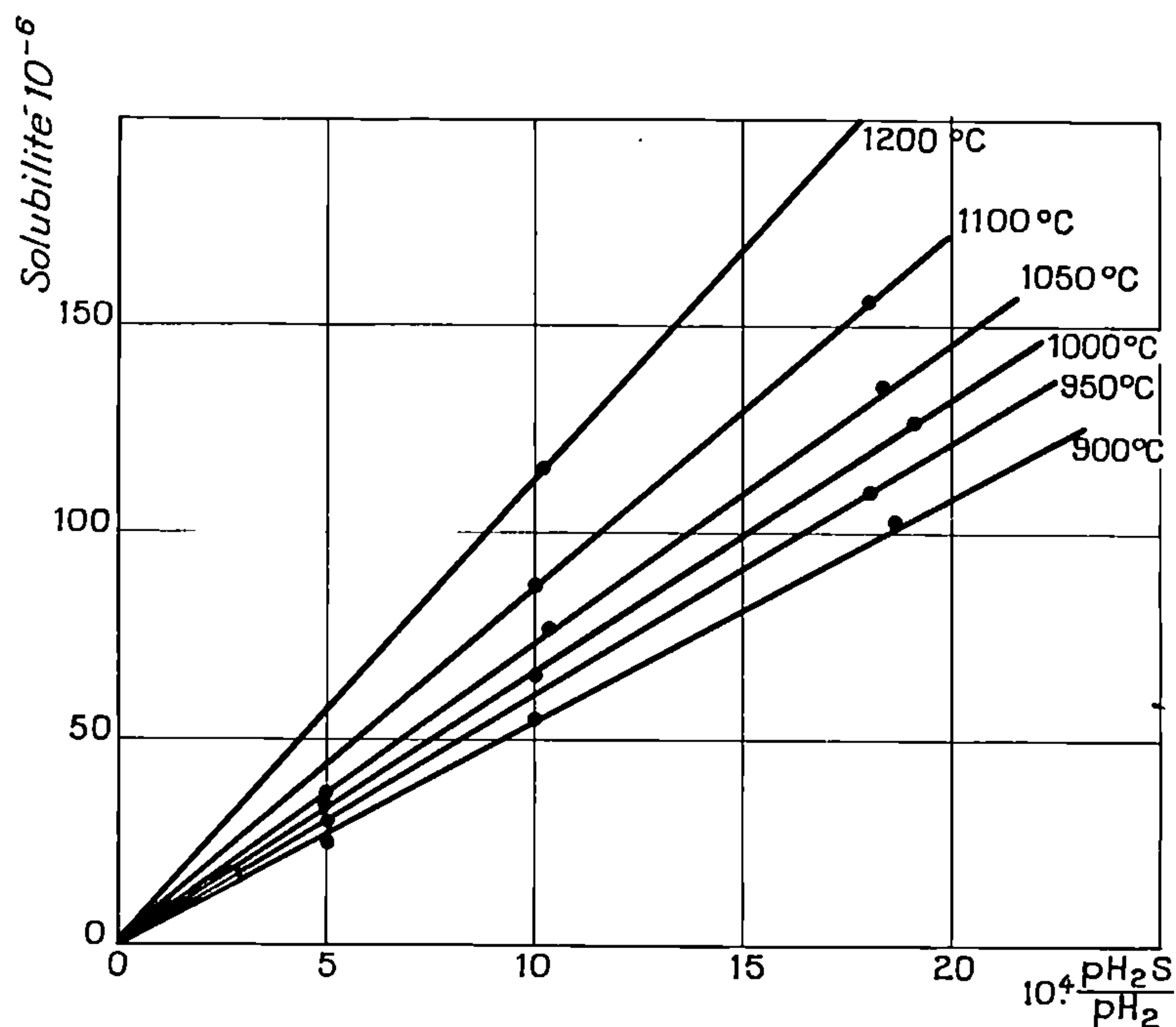


Fig. 1. — Variation de la solubilité en fonction de la composition de la phase gazeuse.

Le mise en solution du soufre était réalisée en présence d'un mélange H_2-H_2S de composition déterminée dans un appareil avec circulation des gaz analogue à celui mis au point par l'un de nous ([1]). Le tube laboratoire était constitué d'un tube en alumine « purox ». Les mélanges hydrogène-sulfure d'hydrogène dont les rapports pH_2S/pH_2 étaient inférieurs à 2.10^{-3} étaient obtenus au moyen de l'équilibre H_2-H_2S^*-Cu_2S^*-Cu dont les données thermodynamiques sont bien connues ([4]). Pour préparer des mélanges plus riches en sulfure d'hydrogène, ce dernier était condensé

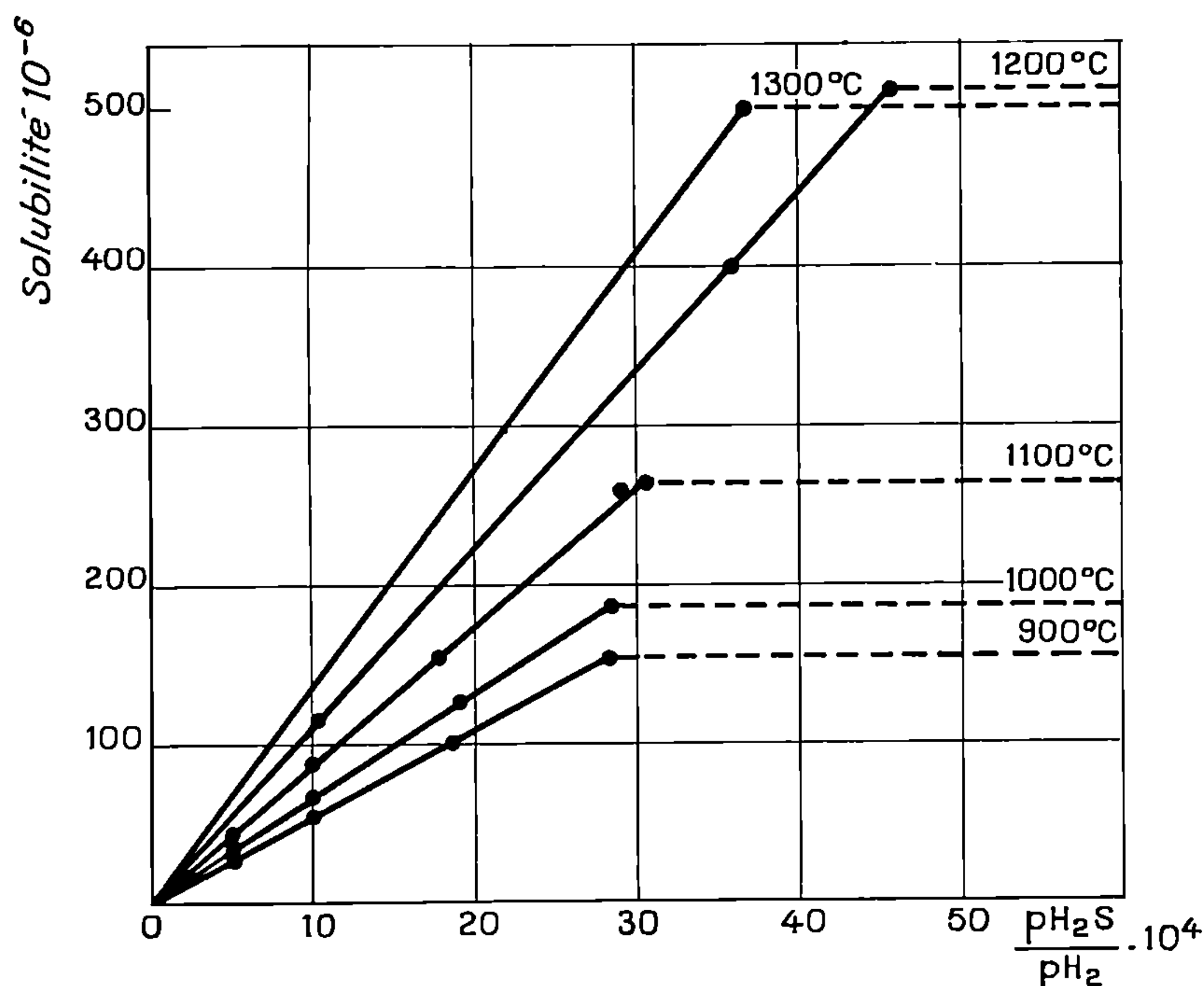


Fig. 2. — Variation de la solubilité en fonction de la composition de la phase gazeuse.
Pour plus de clarté tous les points de la figure 1 n'ont pas été reportés sur cette figure.

dans une partie de l'appareil maintenu à la température de l'azote liquide, pendant que se poursuivait la décomposition à chaud dans l'hydrogène du sulfure cuivreux. Le sulfure cuivreux, puis le piège étaient ensuite ramenés à la température ordinaire et l'on obtenait un mélange plus ou moins enrichi, suivant la durée de condensation du sulfure d'hydrogène. Pendant les expériences proprement dites les gaz circulaient en circuit fermé sur les échantillons à une vitesse de l'ordre de 400 cm^3/mn, afin de minimiser les phénomènes de ségrégation thermique. Grâce à une méthode basée sur la mesure de la radioactivité dont le principe est décrit par ailleurs ([5]) il était possible de déterminer en continu la composition du mélange gazeux, avec une précision relative de l'ordre de 5 %. Lorsque la teneur du mélange gazeux en sulfure d'hydrogène était nettement supérieure à celle correspondant à la formation du sulfure, elle évoluait

jusqu'à ce que s'établisse l'équilibre entre le sulfure, la solution solide nickel-soufre et l'atmosphère gazeuse. Il était ainsi possible de déterminer *in situ* en fonction de la température, la pression de dissociation du sulfure de nickel. Précisons qu'à ces températures le sulfure formé est liquide et qu'on ne possède que peu de données sur sa composition.

Les résultats expérimentaux sont portés sur les figure 1 et 2.

On constate que la solubilité est proportionnelle au rapport pH_2S/pH_2 dans tout le domaine de composition de la phase gazeuse. On peut donc

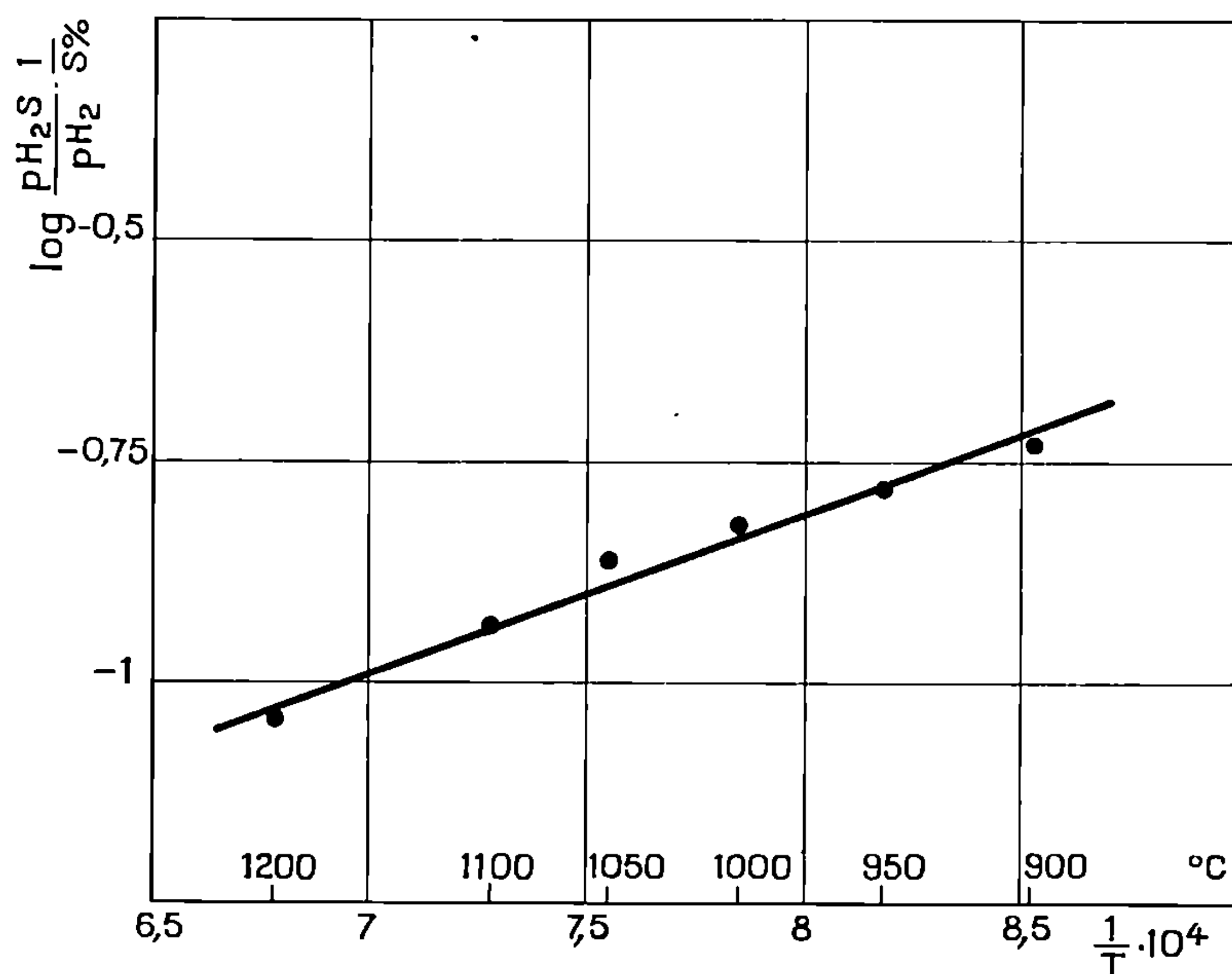
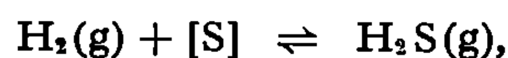


Fig. 3. — Courbe permettant la détermination de la chaleur de dissolution.

conclure que la solution solide se comporte de façon idéale. Les solubilités maximales matérialisées sur le diagramme par des droites horizontales en pointillés correspondent à la pression de dissociation du sulfure. Nous avons trouvé pour cette pression de dissociation des valeurs voisines de celles établies par Rosenquist [6].

L'équilibre de solubilité peut s'écrire



$$H_2(g) + [S] \rightleftharpoons H_2S(g),$$

où [S] représente le soufre en solution dans le métal. En portant log $(pH_2S/pH_2 \times 1/S\ \%)$ en fonction de $1/T$ on obtient une droite (*fig.* 3) dont la pente permet de calculer la chaleur de dissolution à partir du sulfure d'hydrogène. On trouve $\Delta H = 8\,400$ cal/at-g (processus endothermique). La variation de la solubilité C en fonction de la pression et de la température peut s'écrire

$$\log C_{(900\text{-}1200^\circ C)} = \log pH_2S/pH_2 + 6,28 - \frac{1840}{T},$$

C étant exprimé en 10^{-6} ($10^{-6} = 0,0001\ \%$ en poids $= 1.10^{-6}$).

Enfin on constate que la solubilité limite du soufre dans le nickel diminue entre 1200 et 1300°C, ce phénomène résulte de la diminution de la pression de dissociation du sulfure au-dessus de 1200°C; cette solubilité atteint vers 1200°C un maximum qui est de 510 ± 25.10^{-6}.

Au cours d'une étude de la solubilité du soufre dans du nickel polycristallin R. J. Brigham, H. Neumayer et J. S. Kirkaldy [7] ont proposé comme loi de variation l'expression suivante :

$$\log C_{(900\text{-}1300^\circ C)} = \log pH_2S/pH_2 + 6,23 - \frac{1330}{T}.$$

Les différences observées entre leurs résultats et les nôtres peuvent provenir de la pureté du métal et d'une éventuelle influence des joints de grains, en outre la méthode de dosage chimique du soufre utilisé par ces auteurs semble beaucoup moins précise que la méthode radiochimique utilisée ici, et introduit une dispersion des mesures expérimentales beaucoup plus importante.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) J. Oudar, *Thèse*, Paris, 1960; *Comptes rendus*, 249, 1959, p. 259.
(2) J. Oudar et N. Barbouth, *Comptes rendus*, 264, série C, 1967, p. 1029.
(3) J. Oudar et N. Barbouth, *Bull. Soc. chim. Fr.* (sous presse).
(4) F. D. Richardson et J. E. Antill, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1955, p. 22.
(5) N. Barbouth et J. Oudar, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1968, p. 895.
(6) Rosenquist, *J. Iron and Steel Institute*, janvier 1954, p. 49.
(7) R. J. Brigham, H. Neumayer et J. S. Kirkaldy (sous presse).

(*Laboratoire de Chimie appliquée*
11, *rue Pierre-et-Marie-Curie*,
75-*Paris*, 5e.)

CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE. — *Préparation de gels tridimensionnels par réticulation anionique.* Note (*) de MM. **Gérard Hild** et **Paul Rempp**, présentée par M. Georges Champetier.

Des gels réticulés tridimensionnels ont été préparés par copolymérisation séquencée anionique de divers couples de monomères, sous l'action d'un promoteur bifonctionnel. Les monomères suivants : styrène, isoprène, vinyl-2 pyridine, méthacrylate de méthyle ont été réticulés par des monomères bifonctionnels tels le divinylbenzène, le diméthacrylate de glycol ou le diméthacrylate d'éthylidène. Les résultats obtenus sont conformes aux lois sur les électroaffinités relatives des deux monomères en présence.

Dans un travail récent ([1]) il a été montré que la copolymérisation séquencée anionique du styrène et du divinyl-benzène, sous l'action d'un promoteur bifonctionnel, conduit, en milieu aprotique, à la formation d'un gel tridimensionnel. Ce dernier se distingue des gels préparés par copolymérisation radicalaire des deux mêmes monomères, par le fait que les éléments de chaîne linéaire compris entre deux nœuds successifs sont de longueurs sensiblement identiques, au sein d'un réticulat donné ([2]). On peut préparer à volonté des gels de porosités très différentes, selon cette méthode : la masse moléculaire du polystyrène « parent » et la concentration globale au moment de la réticulation sont les facteurs qui déterminent la porosité des gels.

Nous avons tenté de généraliser cette méthode de réticulation par voie anionique à divers autres systèmes. Nous présentons dans cette Note, les principaux résultats obtenus.

Les problèmes qui se posent ici sont ceux de toutes les copolymérisations séquencées effectuées par voie anionique ([3]). Il faut en effet que les extrémités carbanioniques du polymère « parent » soient à même d'amorcer rapidement et quantitativement la polymérisation du monomère bifonctionnel, qui conduit à la formation des nœuds. Ceci implique que l'électroaffinité du monomère bifonctionnel soit égale ou supérieure à celle du monomère dont est issu le polymère « parent » ([4]). Il faut également choisir les conditions expérimentales de telle manière que la prise en masse du milieu réactionnel se produise après qu'une répartition uniforme du monomère bifonctionnel ait été obtenue, faute de quoi le gel obtenu n'est pas homogène. Enfin, la proportion de monomère bifonctionnel doit être choisie telle que les nœuds c'est-à-dire les points de jonction de f chaînes du polymère parent, soient de faibles dimensions. Dans la plupart des cas nous avons utilisé de 3 à 6 molécules de monomère bifonctionnel par extrémité carbanionique du polymère « parent ».

Toutes les expériences relatées ici ont été réalisés dans un appareillage étanche, sous atmosphère d'argon, en solution dans le tétrahydrofuranne (THF), ou dans un mélange à parts égales de benzène et de THF. Le tétramètre disodique de l'α-méthylstyrène est en général utilisé comme

promoteur. Une agitation énergique assure l'homogénéisation rapide du milieu réactionnel. Le réacteur cylindrique, muni d'un couvercle multicols, permet de retirer en un seul bloc le gel formé.

Nos essais ont porté sur les monomères suivants : styrène, isoprène, vinyl-2 pyridine, méthacrylate de méthyle. Le divinylbenzène (DVB) (à 90 %, soit 55 % d'isomère méta et 35 % de para), le diméthacrylate de glycol (DMG) et le diméthacrylate d'éthylidène (DME) ont été utilisés comme monomères bifonctionnels.

STYRÈNE. — Des gels bien définis et homogènes ont été obtenus par copolymérisation séquencée anionique du styrène avec le divinylbenzène. Le solvant choisi (mélange benzène-THF) permet de travailler en phase homogène à tous les stades de la réaction, et en particulier à celui qui précède immédiatement la gélification. D'autre part, l'argon est moins soluble dans ce mélange à — 40°C que dans le THF à — 78°C, et il ne se forme pas de bulles dans le gel, lorsqu'il revient à la température ambiante [4].

La copolymérisation séquencée anionique du styrène avec le diméthacrylate de glycol, effectuée en milieu THF à basse température (— 78°C) a conduit à des gels homogènes. Afin d'éviter les réactions parasites des carbanions styryle sur les fonctions ester [5], nous avons ajouté quelques gouttes de diphényl-1.1 éthylène avant l'addition du DMG, ce qui a pour effet de remplacer les carbanions styryle par des carbanions diphénylméthyle moins réactifs.

ISOPRÈNE. — Nous avons obtenu des gels homogènes par copolymérisation séquencée anionique d'isoprène et de divinylbenzène, en milieu benzène-THF, dans des conditions expérimentales semblables à celles utilisées pour les gels de polystyrène. Il faut noter toutefois que dans les conditions choisis la polymérisation de l'isoprène n'est pas stéréospécifique.

L'utilisation du DMG comme monomère bifonctionnel n'a pas conduit à des résultats probants quels que soient le solvant et la température choisis. La réticulation n'est que partielle, on n'observe pas la prise en masse de la solution en un seul bloc.

VINYL-2 PYRIDINE. — Des gels homogènes ont été obtenus par copolymérisation séquencée anionique de la vinyl-2 pyridine avec le divinylbenzène, en milieu tétrahydrofuranne, à basse température. Cela montre que l'électroaffinité du DVB est au moins égale à celle de la vinyl-2 pyridine.

Le DMG conduit, ici encore, à des résultats partiels, la gélification ne s'effectue pas globalement, et le réticulat n'a pas l'homogénéité souhaitée. La teneur en polymère linéaire extractible est assez importante.

MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE. — Des essais de réticulation anionique de polyméthacrylate de méthyle « vivant » par le DVB se sont révélés infructueux, comme il était prévisible (3).

En revanche, la copolymérisation séquencée du méthacrylate de méthyle avec le DMG, effectuée en milieu THF, à basse température, conduit à la prise en masse du milieu réactionnel, dans des conditions satisfaisantes, ce qui implique l'absence, ou tout au moins la faible importance, des réactions parasites de désactivation du PMMA « vivant ».

Précisons que pour la préparation des gels de PMMA le tétraphényl-disodiobutane (produit de la réaction du diphényl-1.1 éthylène sur le sodium en milieu THF) a été utilisé comme promoteur au lieu du tétramère de l'α-méthylstyrène, cela en raison des réactions parasites auxquelles ce dernier peut donner lieu avec les fonctions ester.

Les essais de copolymérisation séquencée anionique du styrène et du méthacrylate de méthyle avec le diméthacrylate d'éthylidène se sont révélés infructueux, alors que des essais de copolymérisation radicalaire sous l'action d'azobisisobutyronitrile ont conduit à des gels. Sans doute la fonction acétal centrale est-elle attaquée par les fonctions carbanioniques terminales, ce qui élimine toute possibilité de réticulation anionique à l'aide de ce monomère.

L'étude des propriétés de l'ensemble de ces gels est en cours.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

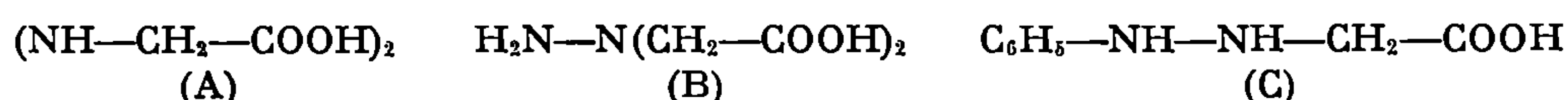
(1) J. HERZ, P. WEISS et P. REMPP, *Comptes rendus*, 266, série C, 1968, p. 681.
(2) P. WEISS, *Thèse, Doctorat ès sciences*, Strasbourg, 1969.
(3) E. FRANTA et P. REMPP, *Comptes rendus*, 254, 1962, p. 674.
(4) P. SIGWALT, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 423.
(5) D. FREYSS, M. LENG et P. REMPP, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1964, p. 221.

(Centre de Recherches sur les Macromolécules, C.N.R.S., 6, rue Boussingault, 67-Strasbourg, Bas-Rhin.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Étude physicochimique de plusieurs hydrazines substituées et de dérivés nitrosés et nitrés.* Note (*) de M. **Alain Ricard**, présentée par M. Georges Champetier.

L'oxydation électrochimique en milieu aqueux de plusieurs hydrazines substituées a été étudiée. La réduction de dérivés nitrosés et nitrés est également envisagée, elle conduit en milieu acide à une hydrazine dissymétrique dont l'oxydation a fait l'objet de l'étude précédente.

A. Mis à part la polarographie de l'hydrazine [1] et de la phénylhydrazine [2] on ne trouve pas dans la littérature une étude systématique sur le comportement polarographique des dérivés de l'hydrazine. Les résultats présentés ici concernent l'oxydation électrochimique des hydrazines substituées suivantes :

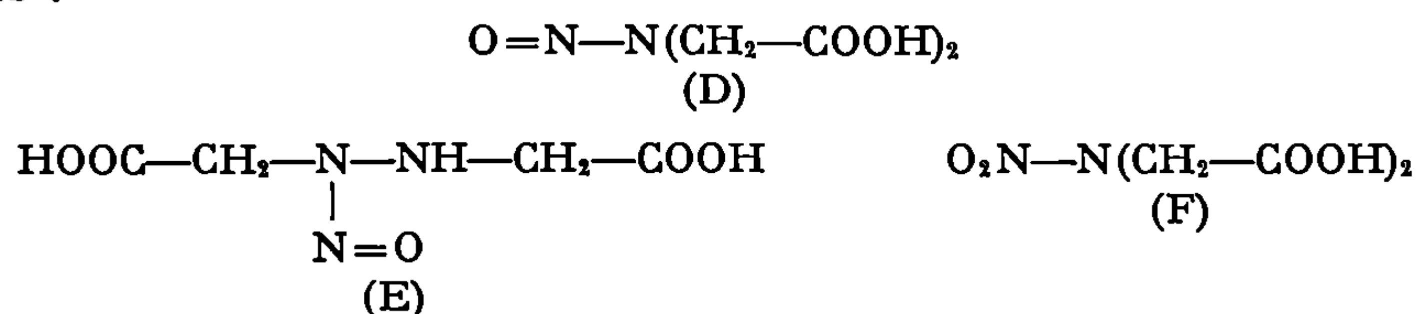


La nature des espèces intervenant dans le comportement polarographique, nous avons déterminé au préalable les pK de ces composés, qu'il nous sera d'ailleurs utile de connaître lors d'études ultérieures sur leur comportement comme coordinats.

Les courbes de titrage des acides hydrazinodiacétiques symétrique et dissymétrique sont proches l'une de l'autre. Les deux domaines de neutralisation sont bien séparés car les constantes de dissociation K_1 et K_2 sont très différentes $K_1 \gg K_2$. Le pK_1 se rapporte à l'ionisation d'un groupement carboxylique tandis que le pK_2 est relatif à l'ionisation de la fonction $\overset{+}{N}H$. Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau I.

Ces acides aminés possèdent une structure dipolaire. Les valeurs de pK_1 et pK_2 montrent qu'un seul atome d'azote est protoné. L'acide phénylhydrazinoacétique est un monoacide faible dont le pK est égal à 4,84. La structure dipolaire de cet acide a été montrée par spectroscopie infrarouge [4]. La figure 1 donne l'allure des courbes de titrage.

En relation avec les composés précédents plusieurs dérivés nitrosés et nitrés ont été préparés. Les constantes K_1 et K_2 de dissociation des acides suivants :



sont proches l'une de l'autre et la courbe de titrage présente un seul saut de pH (*fig.* 1). Le tableau II donne les résultats numériques concernant ces acides.

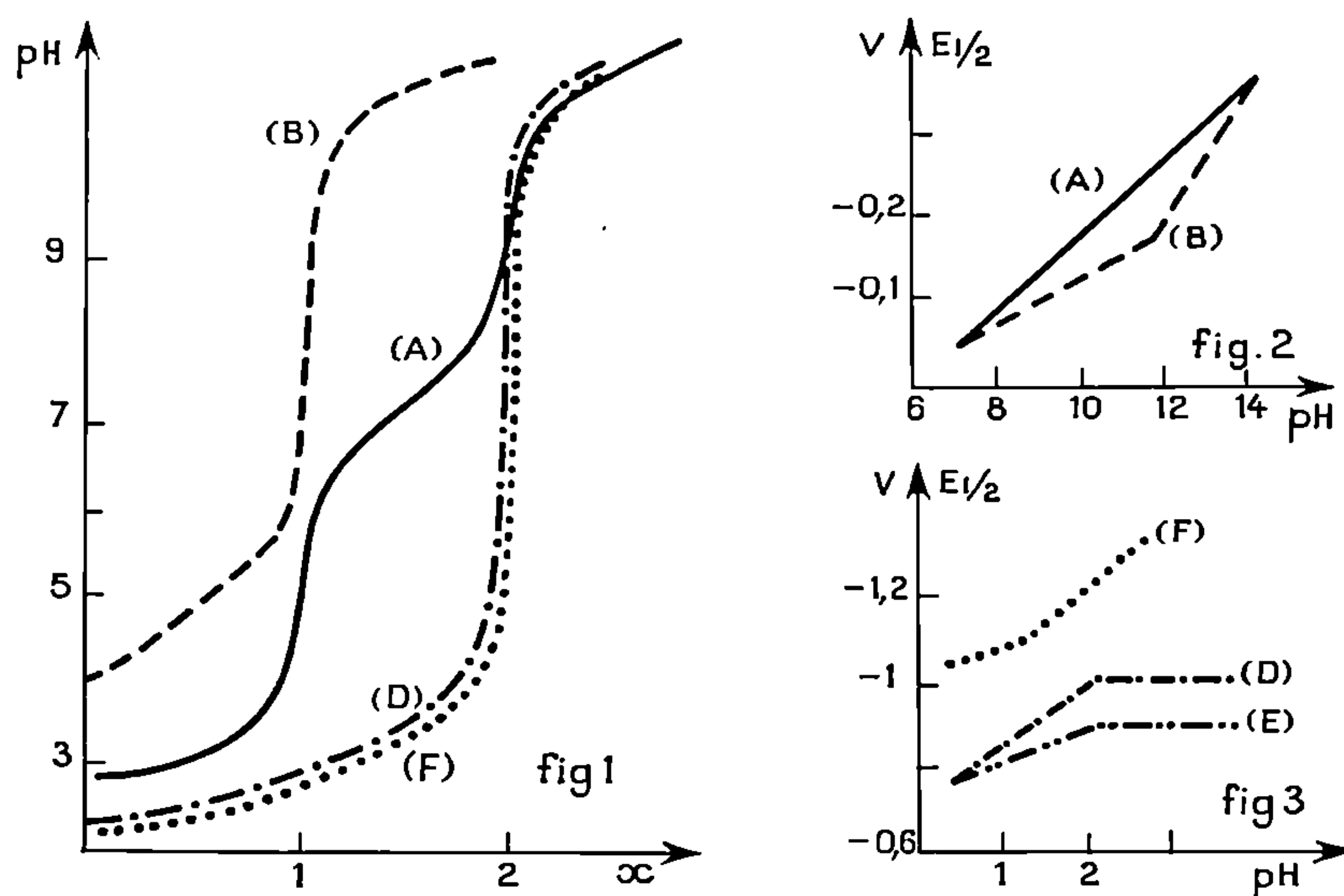
TABLEAU I.

	pK_1.	pK_2.
(A)...................	3,10	7,25
(B)...................	3,10	7,20
α-iminodiacétique (5)...	2,54	9,12

TABLEAU II.

	pK_1.	pK_2.
(D)..........	2,51	3,39
(E)..........	2,63	3,35
(F)..........	2,17	3,44

B. COMPORTEMENT POLAROGRAPHIQUE. — 1° L'hydroxylamine (5) donne lieu en présence de Ca^{2+} ou La^{3+} à une réduction en milieu acide avec formation de NH_3. Dans les mêmes conditions les dérivés de l'hydrazine ne se réduisent pas en milieu acide. En milieu alcalin on observe une vague à 4 F dont la hauteur est comparable à celle obtenue pour l'hydrazine.



Cette vague anodique ne correspond probablement pas à l'oxydation en sel de diazonium ou diimine mais à la formation d'un composé avec le mercure.

Il y a formation du sel de mercure sur une surface libre de l'électrode. C'est une hypothèse qui se trouve vérifiée quand on effectue une électrolyse à potentiel contrôlé : $E = -0{,}4$ V. A la fin de l'électrolyse on recueille une boue noire. L'étude de l'oxydation électrochimique de la phényl-hydrazine et de ses dérivés (6) conduit à des résultats analogues.

Les $E_{1/2}$ sont donnés par rapport à une électrode de référence au calomel. La figure 2 donne $E_{1/2} = f(\text{pH})$.

2° *Réduction des dérivés nitrosés.* — La polarographie des N-nitrosamines a fait déjà l'objet d'un certain nombre de travaux [(7), (8)] mais elle concerne surtout des dérivés alkylés ou arylés. Les recherches entreprises portent sur les acides nitrosoiminodiacétique (D) et nitrosohydrazinodiacétique (E).

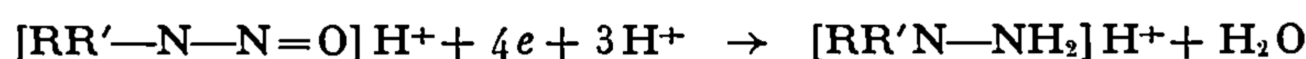
Description des polarogrammes et évolution avec le pH. — En milieu acide la réduction a lieu en une seule étape à 4 F. Le $E_{1/2}$ croît avec le pH.

TABLEAU III.

pH	8,4.	10,7.	11,6.	14.	
(A) $E_{1/2}$ (V)	—0,125	—0,20	—0,225	—0,375	$C = 10^{-3}$ M
(B) $E_{1/2}$ (V)	—0,125	—0,225	—0,25	—0,375	
(C) $E_{1/2}$ (V)	—0,10	—0,15	—0,18	—0,36	

Lorsque le pH augmente la vague cathodique s'étale et vers pH 3,5 elle disparaît. En milieu neutre ou alcalin on n'observe pas de vague de réduction des composés (D) et (E). La basicité du milieu ne détruit pas ces nitrosamines. En effet, en acidifiant à nouveau on obtient des polarogrammes comparables aux précédents. De pH 0,3 à 1,95 les pentes des droites $E_{1/2} = f(\text{pH})$ sont respectivement de 15 et 8 mV par unité de pH pour les composés (D) et (E). A des pH supérieurs à 1,95 le $E_{1/2}$ est indépendant du pH. La figure 3 donne le $E_{1/2}$ en fonction du pH.

Rappelons le mécanisme de réduction de ce type de composé établi par Lund. En milieu acide on observe une vague à 4 F correspondant à la réduction de la forme protonée et conduisant à une hydrazine dissymétrique.

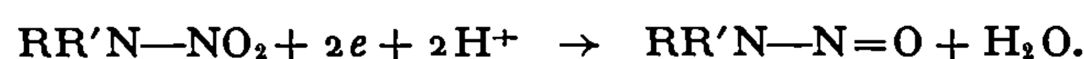


$$[RR'—N—N{=}O]\,H^+ + 4e + 3H^+ \rightarrow [RR'N—NH_2]\,H^+ + H_2O$$

La vérification du mécanisme proposé a été effectuée dans le cas de l'acide nitrosoiminodiacétique par électrolyse à potentiel contrôlé (— 1,1 V) correspondant au palier de la vague à 4 F, on obtient l'acide hydrazinodiacétique dissymétrique.

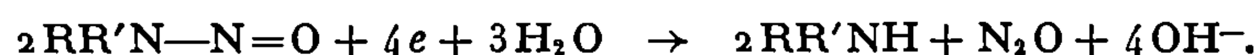
3° *Dérivé nitré.* — La réduction des composés C nitrés a déjà été étudiée par plusieurs auteurs [(9), (10), (11)]. On observe deux vagues cathodiques. La première correspond à une réduction à 4 F avec formation d'une hydroxylamine substituée. La seconde conduit au dérivé aminé.

Le comportement polarographique des nitramines est différent. Laviron et Fournari (12) ont proposé le mécanisme suivant : en milieu neutre et alcalin, la première vague à 2 F correspond à la formation du dérivé nitrosé suivant le schéma



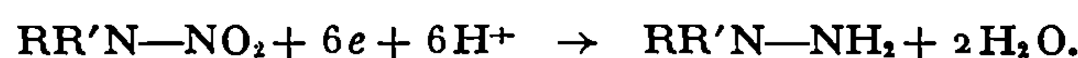
$$RR'N—NO_2 + 2e + 2H^+ \rightarrow RR'N—N{=}O + H_2O.$$

La deuxième vague à 2 F est due à la réduction de la nitrosamine formée au premier stade



$$2RR'N—N{=}O + 4e + 3H_2O \rightarrow 2RR'NH + N_2O + 4OH^-.$$

En milieu acide la réduction a lieu en une seule vague cathodique à 6 F. Il se forme une hydrazine dissymétrique



$$RR'N—NO_2 + 6e + 6H^+ \rightarrow RR'N—NH_2 + 2H_2O.$$

Description des polarogrammes et évolution avec le pH. — En milieu acide on observe une seule vague à 6 F. Le $E_{1/2}$ dépend linéairement du pH. Lorsque le pH croît la vague s'étale et à partir de pH 3,5 la vague catho-

TABLEAU IV.

Valeurs de $E_{1/2}$ *des composés* D *et* E *pour différentes valeurs de pH.*

pH.......	0,3.	1,1.	1,95.	2,4.	2,9.	3,5.
(D) $E_{1/2}$ (V)...	—0,775	—0,85	—1	—1,02	—1,1	—1,1
(E) $E_{1/2}$ (V)...	—0,775	—0,85	—0,90	—0,90	—0,90	–

dique disparaît contrairement aux nitramines étudiées par Laviron et Fournari ([12]). La vague de réduction de l'acide nitroiminodiacétique en milieu neutre ou alcalin n'est pas observable. En milieu basique la nitramine n'est pas détruite. En acidifiant à nouveau le composé, on obtient un polarogramme comparable à celui observé en un milieu acide de pH convenable.

En milieu acide il se forme l'hydrazine dissymétrique selon le schéma



$$O_2N—N(CH_2—COOH)_2 + 6e + 6H^+ \rightarrow H_2N—N(CH_2—COOH)_2.$$

Ce composé est également le produit de réduction électrochimique de l'acide nitrosoiminodiacétique.

En conclusion, l'oxydation anodique des dérivés de l'hydrazine fait intervenir quatre électrons; il y a formation d'un composé avec le mercure. Les acides nitrosodiacétiques sont plus facilement réductibles par polarographie que l'acide nitroiminodiacétique. La réduction électrochimique de ces composés est une voie d'accès aux hydrazines dissymétriques.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) VIVARELLI, *Ann. Chimica* (Roma), 41, 1951, p. 415.
(2) ANASTASI, MECARELLI et NOVACIC, *Microchem, Microchim. Acta*, 40, 1952, p. 113.
(3) CHABERECK et MARTELL, *J. Amer. Chem. Soc.*, 5052, 1952.
(4) A. RICARD et N. ISRAILY, *J. Chim. Phys.* 66, 1969, p. 1146.
(5) S. I. ZHDANOV, *C. A.*, 49, 1955, 11.470.
(6) Y. NAGATA, I. TACHI et K. KITAO, *Coll. Czechoslov. Chem. Communs.*, 25, 1960, p. 3271-3276.
(7) HENNING, *Lund. Acta Chem. Scandinavica*, 1957, p. 990.
(8) HOLLECK et SCHINDLER, *Z. Electrochem.*, 62, 1958, p. 942-947.
(9) F. PETRU, *Coll. Czechoslov. Chem. Communs.*, 12, 1947, p. 620.
(10) W. J. SEAGERS et P. J. ELVING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 3241.
(11) W. J. SEAGERS et P. J. ELVING, *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1950, p. 5183.
(12) E. LAVIRON et P. FOURNARI, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1966, p. 518.

(*Faculté des Sciences,*
Laboratoire de Chimie IV,
Bâtiment F,
9, *quai Saint-Bernard,*
75-*Paris,* 5e.)

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Décomposition thermique à l'air ambiant du chlorure de zirconyle octohydraté.* Note (*) de M. **Bernard Beden** et Mme **Irène Guillaume**, présentée par M. Paul Laffitte.

Étudiée depuis fort longtemps, cette décomposition a donné lieu à des résultats contradictoires [(1) à (9)], que des conditions expérimentales différentes ne peuvent toujours justifier.

Les divergences dans l'interprétation tiennent à deux points particuliers, incompatibles. Le premier concerne l'existence hypothétique de l'oxychlorure anhydre $ZrOCl_2$, dont la mise en évidence exige une déshydratation successive des huit molécules d'eau sans départ de chlore (sous quelque forme que ce soit); le second, fait intervenir le dégagement de HCl avant la déshydratation complète, en un mécanisme incluant obligatoirement des phénomènes d'hydrolyse et de polymérisation.

Citons les travaux de Chauvenet (2) qui font état d'hydrates intermédiaires à 6 et 2 H_2O puis, parmi les résultats récents ceux de Takagi (3) ayant admis la déshydratation totale et sans aucun palier intermédiaire du sel octohydraté; enfin, ceux de Goroshchenko et Spasibenko [(6), (8)], Makushina et Petrov (7) qui ont interprété la décomposition thermique comme résultant d'une déshydratation partielle suivie de l'élimination de HCl (à 55°C pour les premiers, 130°C pour les seconds), sans jamais conduire, de ce fait, au sel anhydre.

Nous avons pour notre part effectué des mesures thermogravimétriques à l'air ambiant à l'aide d'une thermobalance « Chevenard-Adamel » (type TH 59 modèle 1 C). Les pertes de masses sont estimées sur les isothermes. De tels calculs comportent cependant une grave ambiguïté qu'il nous a fallu lever pour justifier les résultats qui vont être exposés. Il n'est pas possible, en effet, de distinguer avec certitude par simple perte de masse entre le départ de deux molécules d'eau d'hydratation et celui d'une molécule de chlorure d'hydrogène. C'est pourquoi nous avons également suivi la décomposition thermique par spectrographie d'absorption infrarouge à l'aide d'un spectrophotomètre « Hilger et Watts » type Infrascan H 900 en analysant à chaque étape thermique, d'une part le sel cristallisé et d'autre part un prélèvement des gaz résultant de la décomposition.

Résultats. — Les thermogrammes obtenus sont reproduits sur la figure 1. La décomposition est très rapide et les amorces de paliers ne se résolvent pas en étapes définies, même avec la vitesse de chauffe la plus lente. Il a donc été nécessaire d'effectuer un grand nombre de mesures isothermes pour les situer avec précision.

Les spectres infrarouges de la figure 2 montrent l'évolution du composé cristallin avec la température. A 25°C, le spectre infrarouge est en accord

avec l'hypothèse de Muha et Vaughan [10] déduite de considérations sur la diffraction des rayons X par un monocristal, et récemment corrigée par Mak [11], selon laquelle le chlorure de zirconyle octohydraté est constitué de cations complexes : $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$.

Il ne saurait en effet y avoir de groupements Zr=O ni Zr—OH terminal dans une telle structure et donc d'absorption forte dans la région

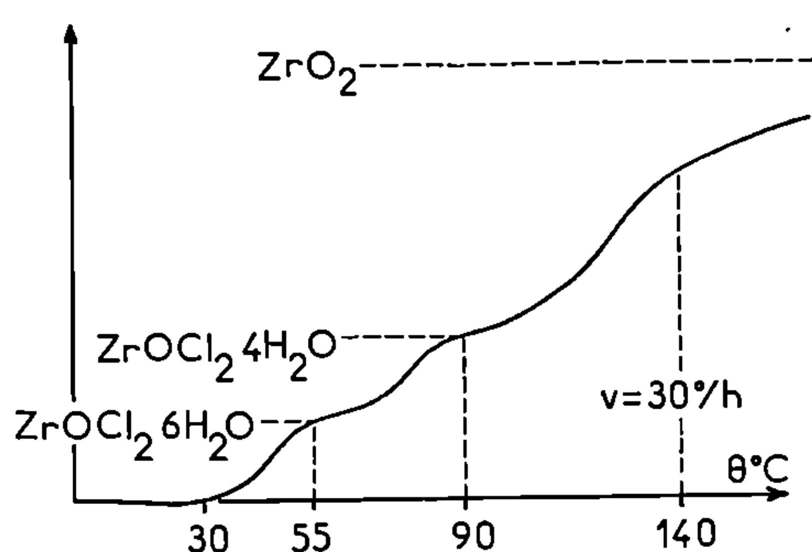


Fig. 1.

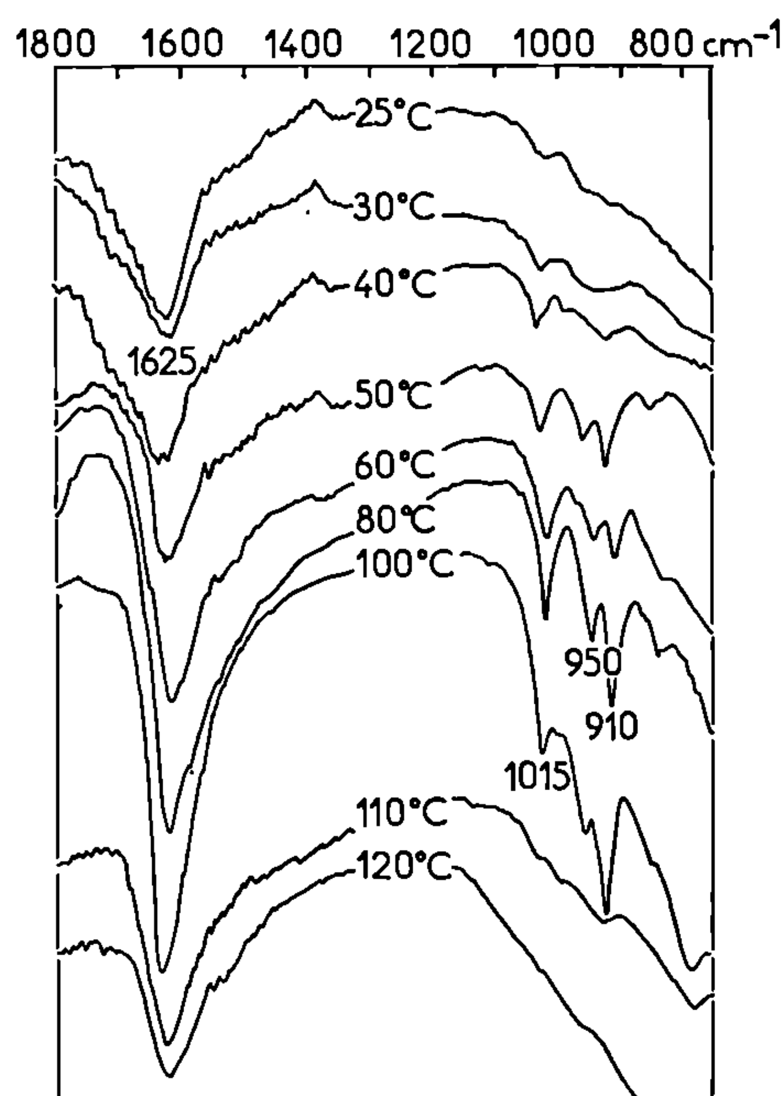


Fig. 2.

Fig. 1. — Décomposition thermique à l'air ambiant du chlorure de zirconyle octohydraté.

Fig. 2. — Évolution dans le spectre de chlorure de zirconyle octohydraté, lors de la décomposition thermique.

800-1100 cm^{-1}. Nous constatons également que les molécules d'eau, responsables d'une absorption à 1625 cm^{-1}, sont faiblement liées.

Trois raies apparaissent respectivement à 1015-1025, 945-950, et 910-915 cm^{-1}; lors de l'élévation de température, leurs intensités relatives évoluent, la troisième devenant prépondérante; enfin elles disparaissent vers 110°C. Ces raies se conservent en intensité relative et en position, que l'on effectue les mesures par pastillage dans KBr ou en mélange dans le « nujol », ce qui exclut la possibilité d'interactions entre le phénomène et le type de mesure. Nous pensons pour notre part en accord avec Hardy [4] et Kharitonov [12], qu'il s'agit de liaisons Zr—OH, la fragilité de la liaison double Zr=O rendant son existence hypothétique en présence de molécules d'eau [5].

A partir de 110°C nous retrouvons un spectre infrarouge caractéristique d'un oxyde [13].

Enfin, la figure 3, pour laquelle les prélèvements étaient effectués toutes les 30 mn jusqu'à stabilisation du phénomène, montre que le dégagement de HCl ne devient appréciable qu'à la température de 80°C.

Conclusions. — Les différentes expériences que nous rapportons ici permettent d'ébaucher un schéma réactionnel du comportement du chlorure de zirconyle octohydraté lors de sa décomposition thermique à l'air ambiant.

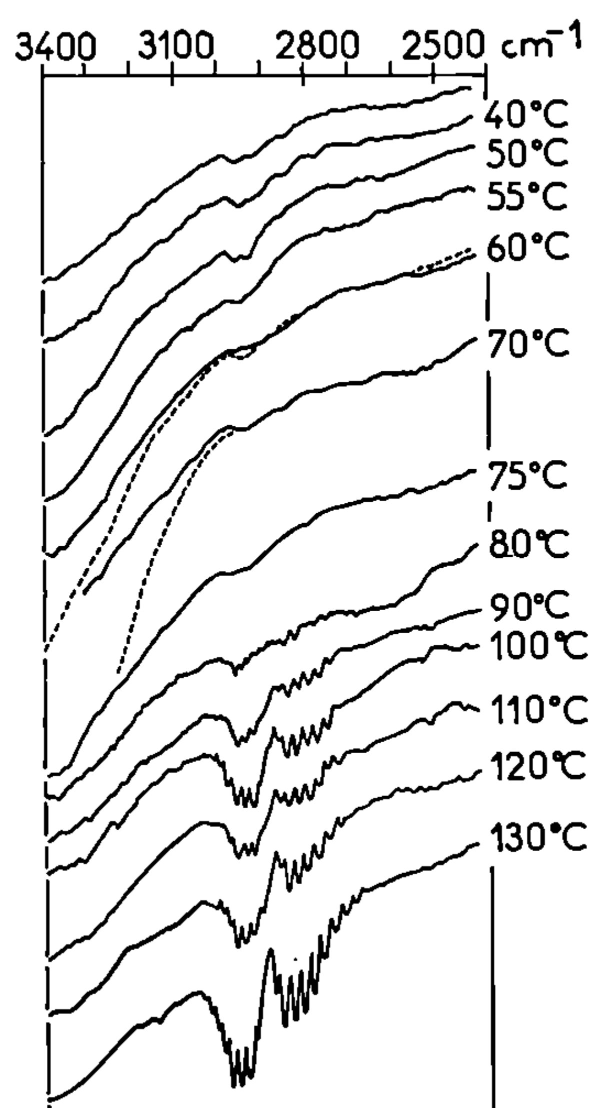
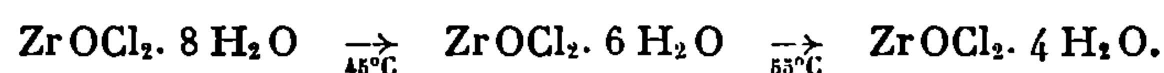


Fig. 3. — Analyse infrarouge des gaz résultants.

Deux molécules d'eau partent tout d'abord à 45°C, puis deux nouvelles molécules d'eau à 55°C :



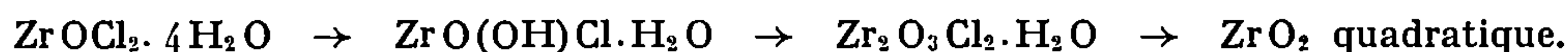
$$\mathrm{ZrOCl_2.\,8\,H_2O} \xrightarrow[45^\circ\mathrm{C}]{} \mathrm{ZrOCl_2.\,6\,H_2O} \xrightarrow[55^\circ\mathrm{C}]{} \mathrm{ZrOCl_2.\,4\,H_2O}.$$

Nous observons ensuite plusieurs phénomènes dans un ordre difficilement reproductible et ne conduisant pas, de ce fait, à de véritables paliers en thermogravimétrie; un très faible écart d'énergie entre les liaisons mises en jeu en est sans doute la cause. L'infrarouge montre de manière qualitative un abondant départ d'eau vers 70°C et de HCl vers 90°C. Le sel anhydre ne peut donc être obtenu dans les conditions expérimentales que nous avons respectées.

Si l'on maintient la température à 90°C, l'écart gravimétrique met en évidence, après un temps de stabilisation assez long, le sel connu sous le nom de chlorure d'Endemann, obtenu par cet auteur à température ambiante en précipitant une solution de $\mathrm{ZrOCl_2.\,8\,H_2O}$ en présence d'éther.

Il est important également de constater que le spectre diffère de celui de l'oxychlorure de zirconium anhydre $ZrOCl_2$ préparé par Dehnicke ([5]) et dont la raie unique à 877 cm^{-1} de Zr=O, est compatible avec celle de 915 cm^{-1} pour Zr—OH, compte tenu de l'effet inducteur des molécules d'eau coordinées.

Ce chlorure donne vers 110°C le monohydrate correspondant $Zr_2O_3Cl_2$, H_2O très instable, avant de conduire, vers 450°C à une forme métastable de la zircone quadratique ZrO_2 aisément identifiable aux rayons X.



$$ZrOCl_2.4H_2O \rightarrow ZrO(OH)Cl.H_2O \rightarrow Zr_2O_3Cl_2.H_2O \rightarrow ZrO_2 \text{ quadratique.}$$

Des travaux sont actuellement en cours pour suivre l'évolution par diffraction des rayons X. Il est en effet très important de déterminer à quel moment se rompent les cations complexes. La connaissance de cette température limite permettrait de savoir si les sels à 6 et 4 H_2O possèdent également une structure cyclique et par là même, de donner des renseignements sur le mode de liaison et la nature des molécules d'eau dont nous avons observé le départ en plusieurs étapes.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

([1]) VENABLE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 20, 1898, p. 119.

([2]) E. CHAUVENET, *Comptes rendus*, 154, 1912, p. 821.

([3]) S. TAKAGI, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, 75, 1954, p. 637.

([4]) C. J. HARDY, B. O. FIELD et D. SCARGILL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 1966, p. 2408-2409.

([5]) K. DEHNICKE et K. U. MEYER, *Z. anorg. allgem. Chem.*, 331, 1964, p. 121-128.

([6]) YA. G. GOROSHCHENKO et T. P. SPASIBENKO, *Zh. Neorg. Khim.*, 12 (2), 1967, p. 302-306.

([7]) N. I. MAKUSHINA et E. S. PETROV, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim. Nauk.*, 3, 1967, p. 63-67.

([8]) T. P. SPASIBENKO et YA. G. GOROSHCHENKO, *Zh. Neorg. Khim.*, 14, (6), 1969, p. 1447-1450.

([9]) H. W. HENNICKE et H. WAUPEL, *Keram. Z.*, 20 (10), 1968, p. 652-655.

([10]) G. M. MUHA et P. A. VAUGHAN, *J. Chem. Phys.*, 33, 1960, p. 194.

([11]) T. C. W. MAK, *Can. J. Chem.*, 46 (22), 1968, p. 3491-3497.

([12]) YU. YA. KHARITONOV et L. M. ZAITSEV, *Zh. Neorg. Khim.*, 13 (3), 1968, p. 902-903.

([13]) J. DEABRIGES, *Thèse d'État*, Strasbourg, avril 1969.

*(Faculté des Sciences,
Laboratoire de Chimie I,
avenue du Recteur-Pineau,
86-Poitiers, Vienne.)*

CRISTALLOCHIMIE. — *Structure cristalline du bicyclo*-3.3.1 *nonanone*-3 *aza*-9 *oxyle*-9. Note (*) de Mme **Annie Capiomont**, Mlle **Bernadette Chion** et Mme **Janine Lajzerowicz**, transmise par M. Louis Néel.

Ce composé [1], de formule $C_8H_{12}NO_2$ (*fig.* 1), dérivé de la pseudo-pelletierine (*fig.* 2) est un des radicaux nitroxydes dont nous étudions la structure.

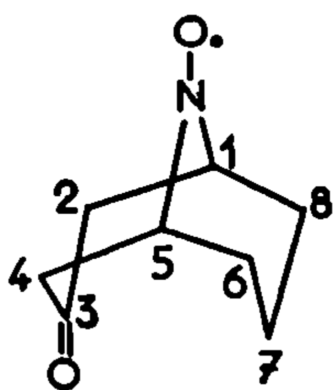


Fig. 1.

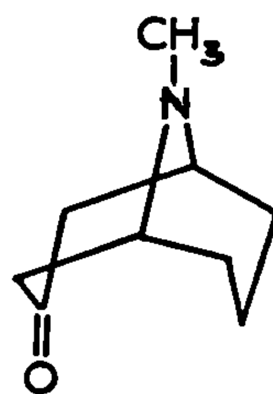


Fig. 2.

Il est paramagnétique en solution et diamagnétique à l'état solide, ce qui traduit une association en dimères dans le cristal.

Cette étude structurale doit permettre, d'une part de vérifier les hypothèses faites sur la conformation du squelette de la pseudo pelletierine [[2], [3], [4]], d'autre part d'apporter des renseignements sur le groupement nitroxyde [géométrie, stabilité, comparaison du dimère avec celui du monoxyde d'azote NO [5]].

La forme « boule » de la molécule, la nature des atomes, la symétrie de l'arrangement, laissaient penser que l'application des méthodes statistiques serait facile, ce qui a été vérifié.

Données cristallographiques. — Le groupe d'espace est P 2./*c*.

$$a = 10,49 \pm 0,03\ \text{Å},$$
$$b = 11,19 \pm 0,02\ \text{Å},$$
$$c = 15,38 \pm 0,03\ \text{Å},$$
$$\beta = 154°,580 \pm 0,001°.$$

Les paramètres sont déduits de clichés de chambre à focalisation. La maille comporte quatre molécules, soit deux dimères.

Une discussion simple de ces données cristallographiques montre que les deux groupements NO d'un dimère se correspondent par un centre de symétrie.

Méthode de détermination de la structure. — Les intensités ont été enregistrées à l'aide d'une chambre de Weissenberg (méthode des films multiples, intégration des taches) et lues à l'aide d'un photomètre. 1095 réflexions indépendantes ont été collectées (strates autour de l'axe *a*).

La détermination des phases a été faite par la méthode d'addition symbolique.

Nous sommes partis des taches :

h k l.	E.	Signe ou symbole.
3 3 $\bar{6}$	3,66	+
3 2 $\bar{5}$	3,37	+
5 2 $\bar{2}$	2,60	+
2 6 $\bar{6}$	3,90	*a*

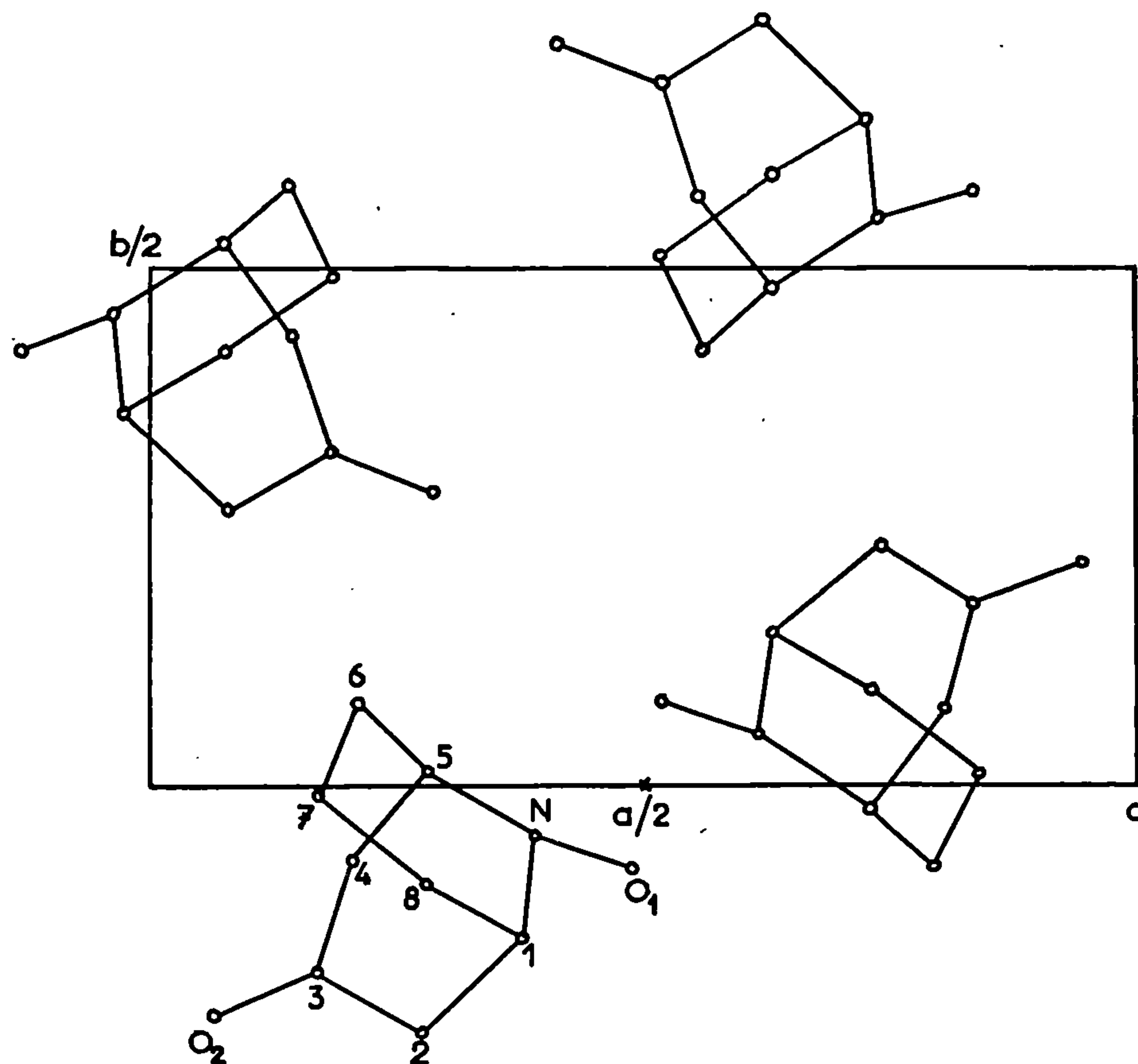


Fig. 3. — Projection orthogonale sur le plan *a-b*.

Les signes de 116 taches ont été déterminés et des sections de Fourier parallèles au plan *b-a* nous ont révélé, avec $a > 0$, un modèle de molécule qui nous a donné un facteur de reliabilité conventionnel $R = 0{,}35$.

Un raffinement par moindre carré avec matrice totale et avec un facteur d'agitation thermique isotrope pour chaque atome nous a donné un facteur de reliabilité $R = 0{,}15$.

TABLEAU DES PARAMÈTRES ATOMIQUES.

Atome.	x.	y.	z.	B (Å²).
C_1	0,218	—0,152	—0,102	2,88
C_2	0,304	—0,243	0,023	4,16
C_3	0,378	—0,181	0,153	3,86
C_4	0,566	—0,071	0,269	3,89
C_5	0,467	0,014	0,134	2,84
C_6	0,163	0,075	—0,038	3,30
C_7	—0,098	—0,016	—0,199	3,25
C_8	—0,086	—0,095	—0,275	3,72
N	0,447	—0,057	0,040	2,39
O_1(N—O·)	0,690	—0,077	0,148	3,08
O_2(C=O)	0,294	—0,223	0,172	6,17

Les résultats de cet affinement sont résumés sur la figure 3 et sur le tableau ci-dessus.

La molécule trouvée possède la conformation chaise-chaise.

Nous continuons le raffinement sur « I. B. M. » 360 avec des facteurs de température anisotropes et essai de localisation des hydrogènes.

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) R. M. DUPEYRE et A. RASSAT, *J. Amer. Chem. Soc.*, 88, 1966, p. 3180.
(2) CHEN et LE FÈVRE, *J. Chem. Soc.*, B, 1966, p. 539.
(3) ALLINGER, HIRSCH et MILLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 1199.
(4) BROWN, MARTIN et SIM, *J. Chem. Soc.*, B, 1965, p. 1844.
(5) DULMAGE, MEYERS et LIPSCOMB, *Acta Cryst.*, 6, 1953, p. 760.

(*Laboratoire de Spectrométrie physique, associé au C. N. R. S.*, CEDEX 53, 38-*Grenoble-Gare*, *Isère*.)

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Influence de l'addition d'un sel ionisé sur le comportement des indicateurs acide-base, en milieu peu dissociant.* Note (*) de M. **Jacques Bessière**, présentée par M. Georges Champetier.

L'addition d'un sel ionisé dépourvu de propriété acide ou basique dans un milieu peu dissociant provoque une modification sensible du comportement des indicateurs acide-base. Le solvant chargé en sel apparaît comme plus acide et plus basique. Ces phénomènes s'interprètent facilement à partir des équilibres entre paires d'ions. Les déterminations expérimentales sont principalement effectuées dans l'acide acétique.

L'addition d'un sel ionisé, inerte chimiquement, dans un milieu donné, peut provoquer des modifications importantes du comportement des espèces, quel que soit le pouvoir dissociant du milieu. L'activité des espèces réagissantes est en effet fonction de la force ionique des solutions, donc de la concentration des ions. Par ailleurs, la présence d'un sel peut modifier considérablement le comportement spectral des solutés : c'est l'effet de sel.

Dans le cas des solvants peu dissociants, à ces derniers effets s'ajoute un effet supplémentaire qui est directement lié à la présence de paires d'ions en solution. Il fait l'objet de cette étude.

L'addition d'un sel ionisé, dépourvu de propriété acide ou basique, provoque une modification sensible du comportement des indicateurs acide base dans les milieux de basse constante diélectrique.

Ainsi, dans l'acide acétique, nous avons pu mettre en évidence la protonation totale d'indicateurs basiques moléculaires I, tels le rouge de quinaldine, le rouge de méthyle, le diméthyl amino-4 azobenzène, par addition d'un sel ionisé comme le perchlorate de sodium ou de tétraéthylammonium, le chlorure et l'iodure de sodium. Il semble que cet effet soit indépendant de la nature du sel considéré.

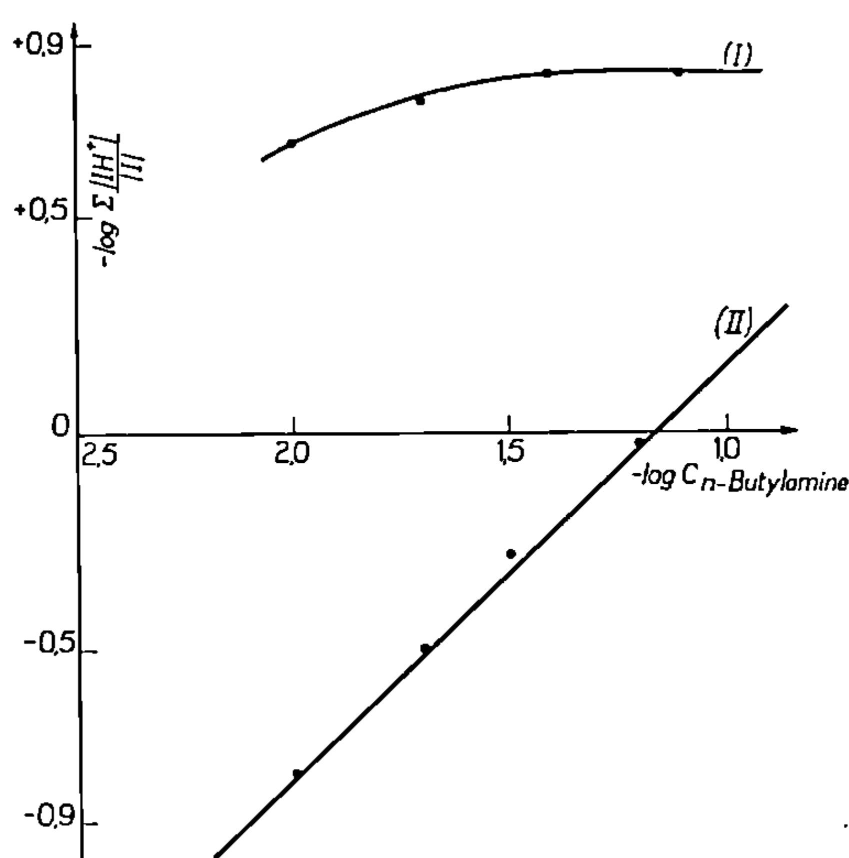
Indépendamment, Gaboriaud [1] a observé des effets identiques dans l'acide acétique avec d'autres colorants basiques tels la nitro-2 et la nitro-4 aniline, la diphénylamine et la phénylazonaphtylamine, par addition de chlorure de lithium.

Dans l'acide trifluoroacétique [2], la dichloro-2.4 nitro-6 aniline et la diphénylamine sont protonées par addition de perchlorate de tétraéthylammonium. L'addition d'un sel ionisé provoque donc les mêmes effets sur les colorants basiques I que ceux observés lors de l'addition d'un acide. Il en résulte qu'un solvant pur dissociant, chargé en sel ionisé apparaît comme plus acide que le même solvant dépourvu de sel.

Dans le cas des indicateurs acides du type JH, Gaboriaud [3] observe lors de l'étude du diéthylaminoéthanol comme solvant [4] une neutralisation progressive du dinitro-3.6 carbazote par addition de sel ionisé, ce sel étant toujours dépourvu de propriétés acide ou basique. Des phénomènes analogues sont observés dans la n-butylamine comme solvant [5].

L'addition de sel ionisé provoque donc les mêmes effets sur les colorants moléculaires acides JH que ceux observés par l'addition d'une base. Dans ce cas, le milieu apparaît comme plus basique qu'en absence de sel. Le solvant peu dissociant HS, chargé en sel ionisé, se comporte donc apparemment, vis-à-vis des indicateurs acide-base moléculaires comme un milieu plus acide et plus basique que le solvant HS pur.

Ces phénomènes peuvent s'interpréter simplement si l'on fait appel aux équilibres mettant en jeu les paires d'ions en solution [(6), (7)].



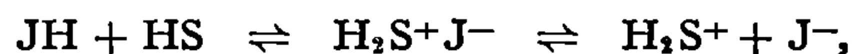
Variation du taux de protonation du diméthylamino-4 azobenzène avec l'addition de *n*-butylamine :
(I) acide acétique pur; (II) acide acétique + perchlorate de tétraéthylammonium.

Ainsi, le comportement d'un indicateur basique I dans le solvant HS pur, se traduit par les deux équilibres (I) $I + HS = IH^+S^- \rightleftharpoons IH^+ + S^-$. Le premier équilibre est d'autant plus déplacé vers la droite que le composé I est plus basique. Le deuxième équilibre est très peu déplacé vers la droite, le milieu étant peu dissociant.

L'addition d'un sel ionisé, tel le perchlorate de sodium, sous forme de paires d'ions $Na^+ClO_4^-$, va provoquer une modification de l'état d'équilibre précédent du fait de l'existence de la réaction mettant en jeu les paires d'ions $Na^+ClO_4^-$ et IH^+S^-. La paire d'ions $Na^+ClO_4^-$, en excès devant IH^+S^- provoque en effet une division totale de celle-ci en $IH^+ClO_4^-$ et Na^+S^- (8).

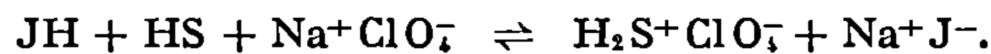
L'équilibre (II) $I + HS + Na^+ClO_4^- \rightleftharpoons IH^+ClO_4^- + Na^+S^-$ rend compte alors des phénomènes en solution. L'addition de $Na^+ClO_4^-$ provoque un déplacement de l'équilibre vers la droite; la concentration de la forme acide du colorant croît. On observe les mêmes effets que ceux provoqués par l'addition d'un acide.

De la même façon, le comportement d'un indicateur acide JH, qui se traduit dans le solvant HS pur par les équilibres



$$JH + HS \rightleftharpoons H_2S^+J^- \rightleftharpoons H_2S^+ + J^-,$$

est caractérisé dans le solvant HS $Na^+ClO_4^-$ par l'équilibre



$$JH + HS + Na^+ClO_4^- \rightleftharpoons H_2S^+ClO_4^- + Na^+J^-.$$

La concentration de la forme basique du colorant augmente avec l'addition de sel.

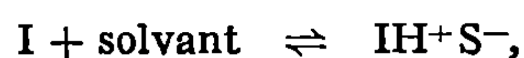
Cette interprétation est confirmée par l'étude de la variation du taux de protonation d'un indicateur basique I, réagissant partiellement sur le solvant, avec l'addition de base forte, cette étude étant menée dans le solvant HS pur, puis dans le solvant HS chargé en sel ionisé.

Dans le solvant pur, le taux de protonation de l'indicateur I est mesuré par la quantité $(|IH^+| + |IH^+S^-|/|I|)$ (équilibre 1). L'addition de base forte BH^+S^- dans le milieu entraîne l'apparition d'ions S^- du fait de la légère dissociation ionique de BH^+S^-. Cela a pour effet de déplacer les deux équilibres vers la gauche. Mais, ce déplacement est très faible étant donné le caractère faiblement dissociant du milieu. Il en résulte que, pratiquement, le rapport $(|IH^+| + |IH^+S^-|/|I|)$ reste très voisin du rapport $|IH^+S^-|/|I|$. Or ce dernier est indépendant de la concentration en base forte dans le solvant. L'addition de base forte ne doit donc pas apporter une modification très importante de taux de protonation de l'indicateur I dans le milieu HS pur.

Au contraire, dans le solvant HS chargé en perchlorate de sodium, le taux de protonation de l'indicateur doit varier sensiblement avec l'addition de base forte. En effet, la base BH^+S^- est totalement transformée en Na^+S^- et $BH^+ClO_4^-$ du fait de la présence de $Na^+ClO_4^-$ en excès. Or, l'équilibre (II), qui rend compte du comportement de l'indicateur I dans le solvant HS, $Na^+ClO_4^-$, fait intervenir la concentration en Na^+S^-. L'addition de base forte soit donc déplacer fortement cet équilibre vers la gauche. Le taux de protonation de l'indicateur dépend notablement de la concentration en base forte. La concentration de perchlorate de sodium étant en excès devant celle des autres espèces, la loi d'action des masses, appliquée à l'équilibre (II) indique que le logarithme du taux de protonation de I doit varier linéairement avec le logarithme de la concentration en base forte. La pente de la droite est égale à l'unité. Ceci est vérifié expérimentalement dans l'acide acétique, où nous avons suivi la variation du taux de protonation du diméthylamino-4 azobenzène avec l'addition de *n*-butylamine, en présence, puis en absence du perchlorate de tétraéthylammonium (*figure*).

En conclusion, l'addition d'un sel ionisé dépourvu de propriétés acide ou basique dans un milieu de basse constante diélectrique ne modifie pas les

propriétés acidobasiques du solvant, mais influe notablement sur la nature des équilibres chimiques caractéristiques du comportement des espèces en solution. Ainsi, la propriété basique de l'indicateur I se traduit dans le milieu peu dissociant HS pur par un équilibre à trois termes :



$$\mathrm{I} + \text{solvant} \rightleftharpoons \mathrm{IH^{+}S^{-}},$$

alors qu'en présence de sel, il se traduit, comme en milieu dissociant [8] par un équilibre à quatre termes :



$$\mathrm{I} + \text{solvant} \rightleftharpoons \mathrm{IH^{+}ClO_4^{-}} + \mathrm{Na^{+}S^{-}}.$$

Cette différence dans la nature des équilibres se traduit par un renforcement apparent de l'acidité ou de la basicité du milieu avec l'addition de sel, suivant que l'on considère un indicateur moléculaire basique ou acide.

Il est important de souligner le caractère général de ce phénomène dû à l'action du sel ionisé sur la nature des équilibres non seulement acide-base, mais aussi d'oxydoréduction ou de formation de complexes [9].

(*) Séance du 17 novembre 1969.

(1) R. Gaboriaud, *Comptes rendus*, 265, série C, 1967, p. 425.
(2) J. Bessière, *Bull. Soc. chim. France* (sous presse).
(3) R. Gaboriaud, Communication personnelle.
(4) S. Mouronval, Diplôme, Paris, 1962.
(5) J. L. Brisset, *Thèse 3e cycle*, Paris, 1969.
(6) J. Bessière, *Bull. Soc. chim. Fr.*, n° 7, 1968, p. 3074.
(7) I. M. Kolthoff et J. Elving, *Treatise on Analytical Chemistry*, Part I, vol. I, p. 729.
(8) J. Bessière, *Thèse*, Paris, 1969.
(9) J. Bessière, Publication en cours.

*(Laboratoire de Chimie analytique
de la Faculté des Sciences de Paris,
associé au C. N. R. S.,
10, rue Vauquelin, 75-Paris, 5e.)*

CHIMIE ANALYTIQUE. — *Chromatographie en phase gazeuse réalisée simultanément avec un gradient longitudinal positif de température établi et une programmation linéaire de température.* Note (*) de MM. **Michel Fatscher**, **Moulay-Hassane Guermouche** et **Jean-Maurice Vergnaud**, transmise par M. Marcel Prettre.

Une méthode nouvelle de chromatographie en phase gazeuse est présentée. Les solutés sont élués avec une colonne qui travaille simultanément avec un gradient longitudinal de température positif établi le long de la colonne, et avec une programmation linéaire de la température. Une intégration graphique permet de calculer le temps de rétention des solutés, lorsque l'on connaît leur temps de rétention isotherme mesuré à différentes températures.

En chromatographie à température programmée, la température choisie au début est suffisamment basse pour permettre la séparation optimale des solutés les plus volatils, et ceci provoque un allongement du temps de rétention des derniers solutés. Pour remédier à cet inconvénient, nous avions proposé deux méthodes : la chromatographie à température programmée avec plusieurs fours indépendants ([1]), et la chromatographie à température programmée avec gradient longitudinal de température non établi ([2]). La première méthode se prête malheureusement mal à une étude théorique; les problèmes posés par la seconde méthode sont suffisamment complexes pour qu'il soit nécessaire d'aborder séparément les multiples difficultés. Ainsi, nous avons pu dans une première étape présenter la chromatographie avec gradient longitudinal de température établi ([3]), dont les résultats étaient si précis, qu'ils nous ont permis de coupler cette méthode avec la programmation linéaire de température.

Dans la méthode proposée, le chauffage de la colonne est réalisé simultanément par deux systèmes indépendants : le premier est obtenu avec une résistance électrique isolée enroulée autour de la colonne de telle sorte que le nombre de spires par unité de longueur varie selon une progression arithmétique, et il est responsable de la présence d'un gradient longitudinal établi le long de la colonne. Le second est un four enveloppant entièrement la colonne et sa température peut croître d'une façon linéaire.

Dans notre étude, le gradient longitudinal choisi est positif, c'est-à-dire que la température est plus élevée à la sortie qu'à l'entrée de la colonne. Nous formulons l'hypothèse que les solutés obéissent à la loi de Henry, et ainsi le coefficient de partage est constant.

A l'abscisse relative x, la vitesse linéaire du gaz vecteur est V, et la vitesse d'élution du soluté de facteur de rétention R_f est

$$\frac{dx}{dt} = VR_f. \quad (1)$$

Le facteur de rétention, étant constamment égal au rapport de la vitesse du soluté par la vitesse du gaz vecteur, est donc égal au rapport du temps de séjour t_g du gaz vecteur dans la colonne par le temps de rétention t_{rT} du soluté. Ainsi, à la température T de la colonne, l'équation (1) devient

$$\frac{dx}{dt} = \frac{V t_g}{t_{rT}}. \tag{2}$$

En constatant que le produit $V t_g$ est égal à la longueur de la colonne, nous obtenons alors l'équation différentielle fondamentale

$$dt = t_{rT}\, dx. \tag{3}$$

Dans le cas de la chromatographie avec gradient longitudinal établi de température couplé avec la programmation linéaire de la température, la loi de variation de la température peut être représentée par la relation (4), à l'abscisse relative x et au temps t :

$$dT = a\, dx + b\, dt, \tag{4}$$

dans laquelle a représente la valeur du gradient longitudinal de température, et b est la vitesse de montée en température de la programmation. La relation (4) peut être transformée en éliminant la variable x à l'aide de l'équation (3),

$$dT = \left[b + \frac{a}{t_{rT}}\right] dt \tag{5}$$

et l'intégration de cette équation permet de calculer le temps de rétention t_r du soluté élué avec la méthode préconisée :

$$t_r = \int_{T_i}^{T_r} \frac{t_{rT}}{a + b t_{rT}}\, dT. \tag{6}$$

Les limites d'intégration T_i et T_r représentent respectivement la température à l'entrée de la colonne au moment de l'injection du soluté, et la température de rétention du soluté. Cette intégrale est transcendante, mais sa valeur peut être déterminée graphiquement si l'on connaît les valeurs de a et de b, et les limites d'intégration, et si l'on a préalablement déterminé la loi de variation du temps de rétention isotherme avec la température.

Conditions opératoires :

Chromatographe « Perkin-Elmer » F 7 avec catharomètres.
Colonne : longueur, 2 m; diamètre intérieur, 3 mm;
Matière : acier inoxydable.
Liquide stationnaire : 2,5 % caoutchouc silicone SE 52.
Gaz vecteur : hélium; débit, 50 cm³/mn.

Temps de rétention des alcanes normaux (en secondes) :

$a = 14^\circ C/m$; $T_i = 93^\circ C$; $b = 0,166^\circ C/s$.

n-alcanes	Air.	C-6.	C-7.	C-8.	C-9.	C-10.
b expér. (°C/s)	0,032	0,044	0,050	0,058	0,068	0,082
t_r mesurés	23	34	45,6	68,8	112,4	175,5
t_r calculés	22,2	34,1	45,5	68,5	112	175

$a = 14^\circ C/m$; $T_i = 93,5^\circ C$; $b = 0,25^\circ C/s$.

n-alcanes	Air.	C-6.	C-7.	C-8.	C-9.	C-10.
b expér. (°C/s)	0,067	0,074	0,086	0,092	0,111	0,118
t_r mesurés	22,4	33,8	44,8	67,5	106,4	157
t_r calculés	22,2	33,7	44,8	68	106	157,5

Les valeurs de *b* ont dû être déterminées de façon expérimentale, car la vitesse de montée en température ne devient égale à la valeur affichée sur l'appareil qu'au bout de plusieurs minutes. Ainsi, la mesure de *b* est une valeur moyenne, et elle grandit avec le temps. Malgré cette valeur approchée de *b*, les temps de rétention calculés en intégrant graphiquement l'équation (6) sont sensiblement égaux aux temps expérimentaux.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) M. Fatscher et J. M. Vergnaud, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1039.

(2) M. Fatscher et J. M. Vergnaud, 5e *Réunion internationale sur les Méthodes de Séparation*, Lausanne, Suisse, 7-10 octobre 1969.

(3) M. Fatscher et J. M. Vergnaud, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 219.

(*Département de Chimie,
Faculté des Sciences,*
2, *rue Didouche-Mourad,
Alger, Algérie.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Action du trifluorure de phosphore sur les dioxydes de soufre, sélénium et tellure.* Note (*) de M. **Marcel Chaigneau** et Mme **Monique Santarromana**, présentée par M. Paul Laffitte.

L'action réductrice de PF_3 conduit à la formation de soufre, sélénium et tellure libres. L'examen de la phase gazeuse a révélé l'existence de composés nouveaux : $F_2(S)P—O—P(S)F_2$ et $PSeF_3$.

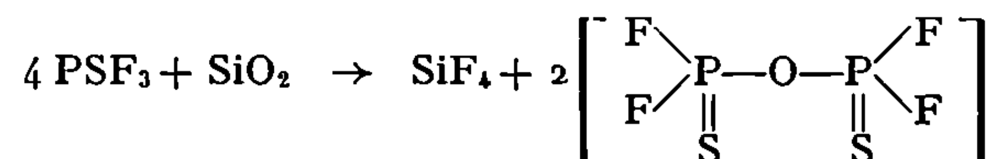
Nous avons montré, dans une Note précédente [1], que l'action réductrice du trifluorure de phosphore sur les trioxydes de molybdène et de tungstène peut conduire, par chauffage, à des oxydes inférieurs définis tels que $W_{20}O_{58}$, Mo_9O_{26} et Mo_4O_{11}. Les travaux qui sont poursuivis sur d'autres oxydes nous permettent d'exposer, dans cette Note, les résultats obtenus à partir des anhydrides sulfureux, sélénieux et tellureux.

Les expériences ont été faites selon une méthode statique ou dynamique et les phases gazeuses ont été analysées par spectrométrie de masse, selon des méthodes précédemment décrites [1]. Précisons dès maintenant que si la méthode statique convient particulièrement à l'étude de l'anhydride sulfureux, il n'en est pas de même pour SeO_2 et TeO_2. En effet, l'évolution de la composition de la phase gazeuse dès le début de la réaction entraîne l'apparition de réactions secondaires donnant naissance à des composés dont la formation ne peut être attribuée à l'action du trifluorure de phosphore. De telles réactions feront l'objet de recherches ultérieures et ne peuvent être considérées dans cet exposé. C'est donc la méthode dynamique qui a été adoptée pour ces deux oxydes de façon qu'ils ne soient maintenus qu'en présence de trifluorure de phosphore tout au long des phénomènes observés.

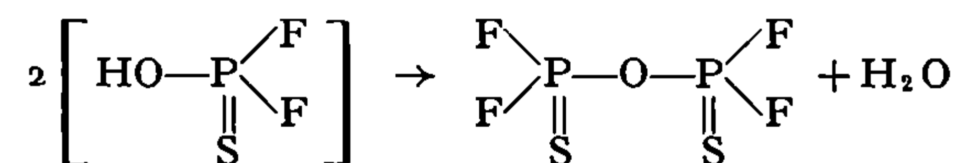
Anhydride sulfureux. — Des mélanges d'anhydride sulfureux (1 vol) et de trifluorure de phosphore (de 1 à 3 vol) sont stables à la température ordinaire et ne laissent apparaître une réaction, très lente, qu'à partir de 450°C. Même après 5 h de chauffage à cette température, SO_2 et PF_3 représentent encore une partir importante de la phase gazeuse dans laquelle on caractérise aussi l'oxyfluorure de phosphore et du tétrafluorosilane. De plus, il se forme un léger dépôt de soufre libre. Ces observations présentent peu de variation selon la nature de l'appareil en verre borosilicaté, qu'il soit nu ou recouvert intérieurement d'une légère couche d'argent.

Pour une température voisine de 600°C, nous avons utilisé un tube en silice fondue. La réaction est alors plus rapide et le soufre libre est accompagné d'un dépôt blanc d'anhydride phosphorique. Après 30 mn de chauffage, on retrouve encore du trifluorure de phosphore en excès, mais on constate la formation abondante de PSF_3 et celle d'un nouveau composé en quantité non négligeable. Celui-ci a été caractérisé par sa masse

moléculaire $M^{+}218$ accompagné de $M^{+}220$ (isot.), les rapports entre ces deux pics correspondant à la présence de 2 atomes de soufre dans la molécule. On est donc conduit à lui attribuer la formule suivante : $F_2(S)P—O—P(S)F_2$. Sa formation serait explicable par action de PSF_3 sur SiO_2 :



Ces résultats ne sont pas en accord avec ceux de Thorpe et Rodger (2) qui n'ont observé que le tétrafluorosilane comme gaz résiduel, très probablement par simple interprétation de la phase gazeuse hydrolysable. Cette réaction n'est peut-être pas la seule à envisager en raison des traces d'eau qui pourraient demeurer adsorbées sur les parois du tube. En effet, il a été montré que l'hydrolyse partielle de PSF_3 donne naissance à l'acide thionodifluophosphorique : $S=P(OH)F_2$ (3). Il suffirait donc que l'élévation de température provoque ensuite une simple déshydratation à partir de 2 molécules de cet acide, selon un mécanisme analogue à celui de la transformation de l'acide ortho- en acide pyrophosphorique :

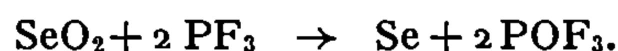


Bien que ces hypothèses prennent en considération des réactions secondaires à partir du thionotrifluorure de phosphore, et non de PF_3, il nous a semblé utile de signaler l'existence de ce nouveau corps, même si l'état de nos recherches ne permet pas encore d'en donner les caractères fondamentaux.

ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX. — Des essais statiques préliminaires sous pression réduite, ont permis de préciser que, dès la température ordinaire, il se produit une réaction qui est attestée par une coloration superficielle des cristaux, due à l'apparition de sélénium libre. Cette réduction n'est observable qu'après plusieurs jours de contact et est encore très lente à 120°C. Il est nécessaire d'atteindre 300° et même 400°C pour que le phénomène s'accomplisse intégralement dans un temps raisonnable (au moins 15 h). Dans ces conditions, il se produit une sublimation partielle de SeO_2 qui est alors soustrait à l'action de PF_3.

Cet inconvénient est évité en plaçant l'anhydride sélénieux, à 250°C, dans un courant continu de PF_3. Le sélénium ainsi formé se dépose à la sortie du four et son identification a été confirmée par un diagramme de rayons X. Il ne renferme comme impureté que des traces non dosables de phosphore.

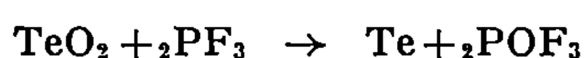
L'examen de la phase gazeuse a principalement révélé la formation de POF_3, ce qui correspond à une réduction selon la simple formule



$$SeO_2 + 2\,PF_3 \rightarrow Se + 2\,POF_3.$$

Mais la spectrométrie de masse a également montré l'existence d'un autre composé par des pics correspondant à *m/e* 162, *m/e* 164, *m/e* 165, *m/e* 166, *m/e* 168 et *m/e* 170. Les rapports d'intensités respectifs de ces masses sont ceux des 6 isotopes stables du sélénium, ce qui correspond donc à $PSeF_3$. Ces masses sont d'ailleurs confirmées par *m/e* 145, *m/e* 146, *m/e* 147, *m/e* 149 et *m/e* 151 qui correspondent à [M — 19], donc au fragment $[PSeF_2]^+$. Ce trifluorosényure de phosphore, analogue du dérivé trichloré préparé par Baudrimont [4], est un composé nouveau dont on peut expliquer la formation par réaction du trifluorure de phosphore sur le sélénium provenant de la réduction de SeO_2. Nous avons confirmé cette hypothèse par des expériences ultérieures ($Se + PF_3 \rightarrow PSeF_3$).

Anhydride tellureux. — Cet oxyde est réduit très lentement dès 300°C. La plupart des essais ont été faits à 400° et même 450°C dans un courant de PF_3. La formation de tellure est accompagnée du dégagement d'oxyfluorure de phosphore :



$$TeO_2 + 2PF_3 \rightarrow Te + 2POF_3$$

Cependant, le tellure ainsi obtenu renferme souvent des traces de composés phosphorés et tellurés, mais non fluorés, qui constituent un résidu fixe quand on purifie cet élément par sublimation sous vide. Aucune autre combinaison n'a été identifiée.

En résumé, l'action du trifluorure de phosphore sur les anhydrides sulfureux, sélénieux et tellureux est essentiellement réductrice et présente une grande homogénéité caractérisée par la libération de l'élément. Les travaux en cours sur d'autres oxydes contribuent à faire ressortir le pouvoir réducteur de cet halogénure de phosphore et feront l'objet d'une Communication ultérieure.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) M. Chaigneau et Mme M. Santarromana, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 825.
(2) T. E. Thorpe et J. W. Rodger, *J. Chem. Soc.*, 55, 1889, p. 306-323.
(3) S. A. Voznesensky et L. M. Dubnikov, *J. Gen. Chim.*, U.R.S.S., 11, 1941, p. 507-517.
(4) E. Baudrimont, *Ann. Chim. phys.*, (4), 2, 1864, p. 5-67.

Faculté de Pharmacie,
Équipe de Recherche n° 42,
Service d'Analyse des Gaz du C.N.R.S.,
4, *avenue de l'Observatoire,*
75-*Paris,* 6e.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Isomérisation photochimique et chimique des diformyl-2.3 et -3.4 pyridines et de la diformyl-2.3 quinoléine.* Note (*) de MM. **Guy Quéguiner** et **Alain Godard**, présentée par M. Georges Champetier.

La diformyl-2.3 pyridine, la diformyl-3.4 pyridine et la diformyl-2.3 quinoléine s'isomérisent en lactones sous l'action d'un rayonnement ultraviolet ou d'agents basiques. Les lactones ont été isolées et identifiées.

Lorsqu'on prépare la diformyl-2.3 pyridine, la diformyl-3.4 pyridine (1) et la diformyl-2.3 quinoléine (2) par réduction des diesters correspondants à l'aide d'hydrures métalliques, on observe la formation de lactones.

Il nous a paru intéressant d'étudier cette isomérisation. Les lactones s'obtiennent par :

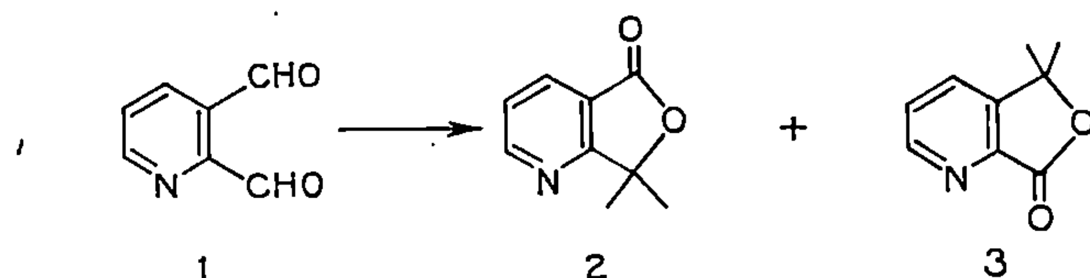
— Isomérisation photochimique; le dialdéhyde dissous dans le benzène à 20°C est soumis, soit au rayonnement ultraviolet d'une lampe à vapeur de mercure haute pression ($\lambda_{max} = 360$ nm), soit à la lumière solaire.

— Isomérisation dans les conditions de la réaction de Tischenko; le dialdéhyde est chauffé dans le benzène à reflux en présence d'isopropylate d'aluminium.

— Isomérisation dans les conditions de la réaction de Cannizzaro; une solution alcaline de dialdéhyde est portée à 80°C pendant 1 h, puis refroidie et acidifiée.

Nous décrivons pour chacun des dialdéhydes les deux lactones isomères obtenues :

Diformyl-2.3 pyridine 1 :



On isole :

— l'oxo-5 dihydro-5.7 furo-[3.4-*b*] pyridine 2.

Solide blanc : F 142°C. Analyse : $C_7H_5NO_2$, calculé %, C 62,22; H 3,73; N 10,37; trouvé %, C 62,2; H 3,8; N 10,2.

Infrarouge ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1787 F, 1772 e.

R.M.N. ($CDCl_3$, δ/T.M.S.) : H_6 8,92.10^{-6}; H_4 8,25; H_5 7,52; $H(CH)_2$ 5,35;

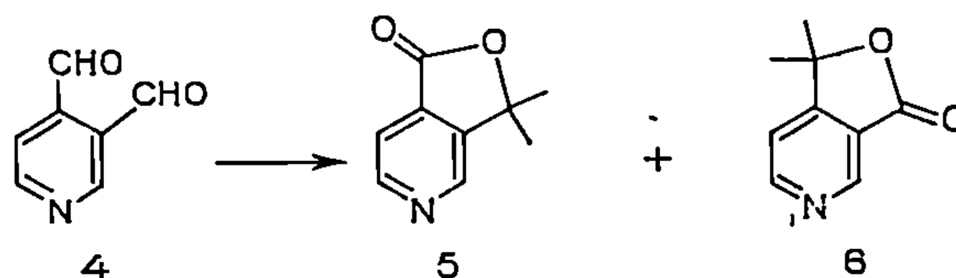
— l'oxo-7 dihydro-5.7 furo-[3.4-*b*] pyridine 3.

Solide blanc : F 162°C. Analyse : $C_7H_5NO_2$, calculé %, C 62,22; H 3,73; N 10,37; trouvé %, C 62,1; H 3,8; N 10,3.

Infrarouge ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1790 F, 1775 e.

R.M.N. ($CDCl_3$, δ/T.M.S.) : H_6 8,90.10^{-6}; H_7 7,95; H_5 7,55; $H(CH_2)$ 5,4.

Diformyl-3.4 pyridine 4 :



On isole :

— l'oxo-1 dihydro-1.3 furo-[3.4-*c*] pyridine 5.

Solide blanc : F 118°C. Analyse $C_7H_5NO_2$, calculé %, C 62,22; H 3,73; N 10,37; trouvé %, C 61,8; H 3,7; N 10,3.

Infrarouge ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1785 F, 1766 F.

R.M.N. ($CDCl_3$, δ/T.M.S.) : H_6 8,83.10^{-6}; H_2 8,92; H_5 7,7; $H(CH_2)$ 5,41;

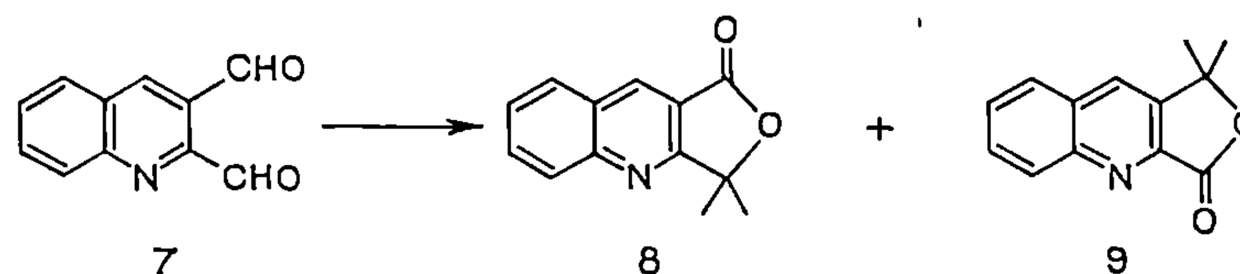
— l'oxo-3 dihydro-1.3 furo-[3.4-*c*] pyridine 6.

Solide blanc : F 145°C. Analyse : $C_7H_5NO_2$; calculé %, C 62,22; H 3,73; N 10,37; trouvé %, C 62,1; H 3,9; N 10,4.

Infrarouge ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1796 e, 1782 F.

R.M.N. ($CDCl_3$, δ/T.M.S.) : H_6 8,84.10^{-6}; H_2 9,18; H_5 7,46; $H(CH_2)$ 5,33.

Diformyl-2.3 quinoléine 7 :



On isole :

— l'oxo-1 dihydro-1.3 furo-[3.4-*b*] quinoléine 8.

Solide blanc : F 219-220°C. Analyse : $C_{11}H_7NO_2$, calculé %, C 71,35; H 3,78; N 7,56, trouvé %, C 71,5; H 3,9; N 7,2.

Infrarouge (KBr) : ν(C=O) 1755 F.

R.M.N. ($CDCl_3$, δ/T.M.S.) : H_4 8,87.10^{-6}; $H_5H_6H_7H_8$ massif centré à 8,0; $H(CH_2)$ 5,47.

Ultraviolet : $\lambda_{max}^{(EtOH)}$: 242, 295 et 301 nm (épaulement);

— l'oxo-3 dihydro-1.3 furo-[3.4-*b*] quinoléine 9.

Solide blanc : F 231-232°C. Analyse : $C_{11}H_7NO_2$, calculé %, C 71,35; H 3,78; N 7,56; trouvé %, C 71,5; H 3,7; N 7,6.

Infrarouge (KBr) : ν(C=O) 1770 F.

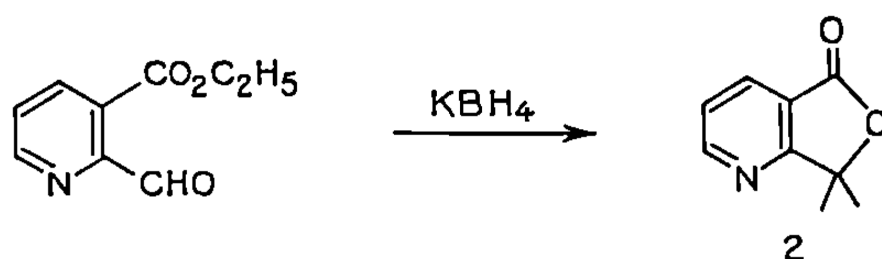
R.M.N. ($CDCl_3$, δ/T.M.S.) : $H_4H_5H_6H_7H_8$ massif centré à 8,0; $H(CH_2)$ 5,57.10^{-6}.

Ultraviolet : $\lambda_{max}^{(EtOH)}$: 242, 300 et 305 nm (épaulement).

Les différentes lactones que nous venons de décrire ont été identifiées de la manière suivante :

1. *Lactones* 2 *et* 3. — La lactone 2 dérivée de la diformyl-2.3 pyridine fond à 142°C comme l'oxo-5 dihydro-5.7 furo-[3.4-*b*] pyridine préparée par P. Hemmerich et S. Fallab [3].

Nous avons synthétisé ce dernier produit de manière univoque en réduisant la formyl-2 pyridine carboxylate d'éthyle-3 [4] et vérifié qu'il était identique par ses spectres de R.M.N. et infrarouge à la lactone 2.



La lactone 3 fond à 162°C comme l'oxo-7 dihydro-5.7 furo-[3.4-*b* pyridine isolée selon une autre voie par Th. Zincke et E. Winzheimer [5]

L'identification des lactones 2 et 3 est confirmée par la comparaison de leurs spectres de R.M.N. Ils diffèrent seulement par la position du signal du proton pyridinique 4. Celui-ci est plus déblindé dans le cas de la lactone 2 en raison des effets électroniques et d'anisotropie magnétique du carbonyle voisin.

2. *Lactones* 5 *et* 6. — En réduisant la formyl-4 pyridine carboxylate d'éthyle-3 [4] on obtient l'oxo-3 dihydro-1.3 furo-[3.4-*c*] pyridine. Ce produit est identique à la lactone 6 dérivée de la diformyl-3.4 pyridine. Comme dans le cas des lactones 2 et 3, la structure des deux isomères peut se déduire de la comparaison de leurs spectres de R.M.N. : le proton 2 de la lactone 6, voisin du carbonyle est plus déblindé que le proton 2 de la lactone 5. De même, le proton 5 de la lactone 5 est plus déblindé que le proton 5 de la lactone 6.

3. Afin d'identifier les deux lactones 8 et 9 dérivées de la diformyl-2.3 quinoléine, nous avons synthétisé de manière univoque l'oxo-1 dihydro-1.3 furo-[3.4-*b*] quinoléine 8, en réduisant la formyl-2 quinoléine carboxylate d'éthyle-3,10 à l'aide du borohydrure de potassium.

L'aldéhyde ester 10 est préparé par réduction sélective de la quinoléine dicarboxylate d'éthyle-2.3,11 par l'hydrure de diisobutylaluminium dans le toluène à —70°C.

Solide blanc. F 83°C. Analyse : $C_{13}H_{11}NO_3$, calculé %, C 68,12; H 4,80; N 6,11; trouvé %, C 68,1; H 4,9; N 6,1.

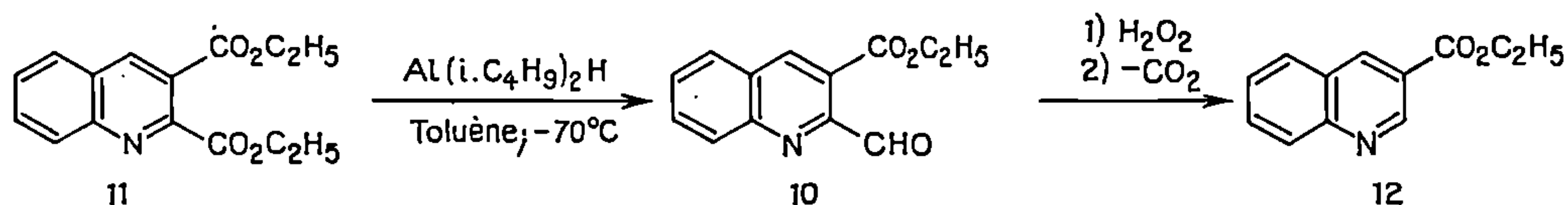
Infrarouge ($CHCl_3$) : ν(C=O) 1715 (F).

R.M.N. ($CDCl_3$, δ/T.M.S.) : H_4 8,62.10^{-6}; $H_5 H_6 H_7 H_8$ massif centré à 8,0; H(CHO) 10,40; H(CH_3) 1,41; H(CH_2) 4,51.

L'obtention de la quinoléine carboxylate d'éthyle-3 12 par oxydation et décarboxylation de 10 permet de préciser la position des deux fonctions.

L'oxo-1 dihydro-1.3 furo-[3.4-*b*] quinoléine a un point de fusion et des caractéristiques spectrales identiques à ceux de la lactone 8.

Son spectre de R.M.N. présente, en particulier, le même effet de déblindage du proton 4 voisin du carbonyle cyclique que pour l'oxo-5 dihydro-5.7 furo-[3.4-*b*] pyridine.



Observons que la lactone 8 est identique par son point de fusion et son spectre ultraviolet à l'oxo-1 dihydro-1.3 furo-[3.4-*b*] quinoléine obtenue par E. A. Fehnel, J. A. Deyrup et M. B. Davidson (6).

L'isomérisation d'orthodialdéhydes pyridiniques et quinoléiniques constitue une nouvelle voie d'accès aux lactones correspondantes; à notre connaissance trois d'entre elles n'avaient pas été décrites dans la littérature.

Nous nous proposons de préciser les mécanismes de ces isomérisations. Notons qu'en série aromatique, la transformation de l'orthophtalaldéhyde en lactones a été étudiée par plusieurs auteurs [(7) à (11)].

(*) Séance du 24 novembre 1969.

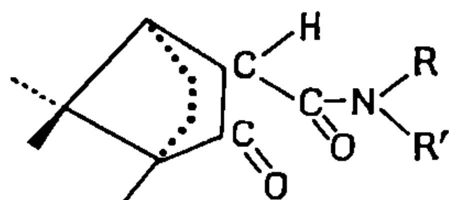
(1) G. Quéguiner et P. Pastour, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 4117.
(2) G. Quéguiner, G. Joly et P. Pastour, *Comptes rendus*, 263, série C, 1966, p. 307.
(3) P. Hemmerich et S. Fallab, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 498.
(4) G. Quéguiner et P. Pastour, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 182; *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 3678.
(5) T. Zincke et E. Winzheimer, *Ann.*, 290, 1896, p. 321.
(6) E. A. Fehnel, J. A. Deyrup et M. B. Davidson, *J. Org. chem.*, 23, 1958, p. 1996.
(7) J. Thiele et O. Gunther, *Ann.*, 347, 1906, p. 108.
(8) A. Schönberg et A. Mustafa, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, p. 5755.
(9) J. Kagan, *Tetrahedron Letters*, 1966, p. 6097.
(10) S. P. Pappas et J. E. Blackwell, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 3337.
(11) K. F. Cohen, J. T. Pinhey et R. J. Smith, *Tetrahedron Letters*, 1968, p. 4729.

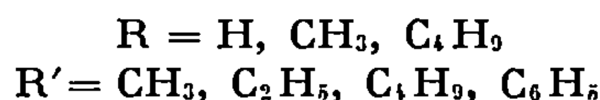
(*Laboratoire de Chimie organique de l'Institut National Supérieur de Chimie industrielle de Rouen,*
B. P. nº 8, 76-*Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur quelques propriétés d'amides* N-*alkylés dérivés du* (+)-*camphre*. Note (*) de Mme JOSETTE RAKOTONDRAIBE et M. CHARLES BERTRAND, présentée par M. Georges Champetier.

Nous nous sommes proposés la synthèse d'une famille d'amides N-alkylés dérivés de l'acide (+)-camphre carbonique en vue d'étudier son comportement vis-à-vis des sels de diazonium. Une étude par spectroscopie infrarouge, dichroïsme circulaire et dispersion rotatoire a été amorcée.

Le camphre carboxamide-3 est connu depuis longtemps [(1), (2)]; par contre, les amides substitués n'ont fait l'objet que d'études plus récentes [(3), (4)]. Les camphres carboxamides-3 répondant à la formule générale :





ont été préparés par action du chlorure d'acide camphre carbonique sur quelques amines aliphatiques ou aromatiques.

Nous avons ainsi obtenu les amides suivants :

TABLEAU I.

	F (°C).	$[\alpha]_D$.
N-méthyl-camphre carboxamide-3	94	+ 87
N-éthyl-camphre carboxamide-3	110	+110
N, N-diméthyl-camphre carboxamide-3	49	+ 23
N, N-dibutyl-camphre carboxamide-3	157	+ 36
N, N-méthylphényl-camphre carboxamide-3	166	— 38
N, N-éthylphényl-camphre carboxamide-3	98	— 52

L'étude des spectres d'absorption dans l'infrarouge, à l'état solide, montre l'existence d'une bande à 1741 cm^{-1} due à la vibration de valence du groupement $>C=O$ du camphre et à 1630 cm^{-1} une bande caractérisant le $>C=O$ des amides.

Ces camphres carboxamides-3 N-substitués se présentent donc sous forme cétonique.

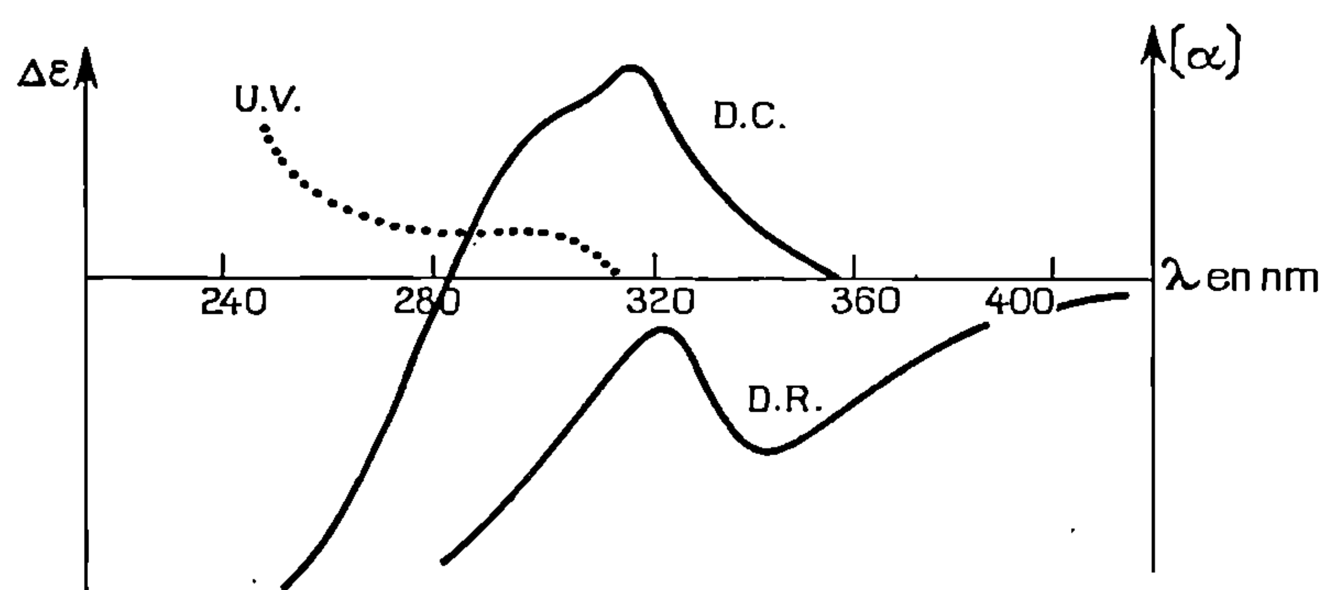
Ils sont assez semblables aux aryl-camphres carboxamides que nous avons précédemment décrits (4). Cependant les N-méthyl et N-éthyl-camphres carboxamides-3 ne présentent plus la liaison hydrogène inter-

moléculaire, alors que nous avons pu la mettre en évidence, entre l'hydrogène du groupement NH et l'oxygène du carbonyle, dans la famille des aryl-camphres carboxamides-3.

Dans le tableau II nous donnons les valeurs du $\Delta\varepsilon$ (dichroïsme circulaire) pour la transition $n \rightarrow \pi^*$ du C=O du camphre, pour deux solvants, le dioxanne et l'éthanol.

On remarque que le plus souvent l'absorption dichroïque positive reste de faible intensité. La courbe est bien structurée avec les solutions dans le dioxanne où on note trois pics pour les N, N-dialkyl-camphres carboxamides-3. Mais si on remplace ce solvant par l'alcool, la structure fine disparaît et la bande subit un déplacement hypsochrome.

D'autre part, on remarque une bande négative de forte intensité pour des valeurs inférieures à 290 nm.



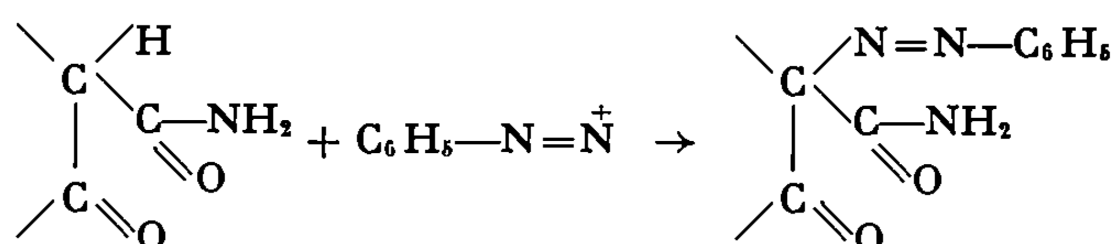
L'étude comparative des courbes de dispersion rotatoire et de dichroïsme circulaire des N, N-alkylphényl-camphre carboxamide-3 montre la supériorité de cette dernière technique. En effet, nous remarquons que dans le

TABLEAU II.

	Dioxanne.		Éthanol.	
N-méthyl-camphre carboxamide-3	+1,17	297	+1,40	302
N-éthyl-camphre carboxamide-3	+1,50	300	+1,59	302
N, N-diméthyl-camphre carboxamide-3	+0,80	290	+0,14	295
	+1,03	299	–	–
	+0,70	311	–	–
N, N-dibutyl-camphre carboxamide-3	+0,71	290	+0,67	295
	+0,43	290	–	–
	+0,51	311	–	–
N, N-méthylphényl-camphre carboxamide-3	+0,66	300	+0,80	305
	+0,78	310	–	–
N, N-éthylphényl-camphre carboxamide-3	+0,13	300	+0,25	305
	+0,20	312	–	–

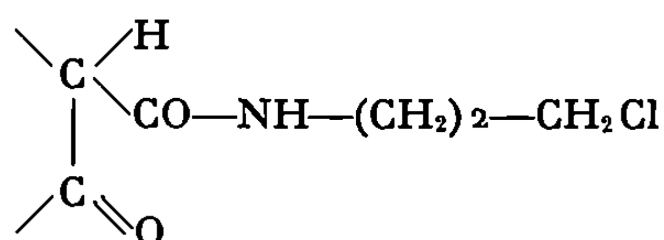
cas du N, N-méthylphényl et du N, N-éthylphényl-camphre carboxamide-3, l'apparition en dispersion rotatoire d'une rotation négative qui masque l'effet Cotton positif nettement apparent en dichroïsme. Ceci serait dû à une contribution prédominante d'une bande ayant un effet Cotton négatif et situé dans l'ultraviolet lointain [5].

Action des sels de diazonium. — Nous avons signalé dans un précéden- travail [4] la possibilité que présente le camphre carboxamide-3 et les aryle camphres carboxamides-3 substitués ou non dans le noyau aromatique dt se combiner avec les sels de diazonium. Cette réaction est due à la mobilité de l'hydrogène situé sur le carbone 3 du camphre. Cet hydrogène est facilement substituable par suite du voisinage des groupements C=O et $-CO-NH_2$, qui effectuent un « appel électronique » des électrons de la liaison C—H dont la rupture est facilitée.



Par contre, les sels de diazonium ne se condensent plus avec les camphres carboxamides-3 substitués à l'azote, que nous venons de décrire. Ceci est dû à la présence du radical alkyle fixé sur l'azote, qui, par son effet inductif répulsif, rend la liaison C—H moins polaire diminuant ainsi la mobilité de l'hydrogène et empêchant sa substitution par le groupement $Ar-N=N^+$.

Pour vérifier cette hypothèse et compenser l'effet du groupement alkyle nous avons introduit dans la chaîne amidique, un élément électronégatif tel que le chlore. Le chlorure d'acide camphre carbonique réagissant sur le chloro-3 amino-1 propane nous a permis d'obtenir l'amide chloré recherché.



En effet, l'atome de chlore diminue la charge négative du carbone 3 du camphre et facilite la mobilité de l'hydrogène qui devient substituable par le groupement phénylazoïque.

Ainsi comme prévu, l'amide chloré a pu se condenser normalement avec le chlorure de phényldiazonium : Rdt 70 %.

Le (+)-N-(chloro-3 propyl) camphre carboxamide-3 fond à 122° : $[\alpha]_D = +45°$,

$$\Delta\varepsilon\ (311\ \text{nm}) = +\ 0,91,$$
$$\Delta\varepsilon\ (301\ \text{nm}) = +\ 1,24.$$

Le (+)-phényl-azo-3N-(chloro-3 propyl) camphre carboxamide-3 fond à 166°,

$$\Delta\varepsilon \text{ (380 nm)} = +0,15.$$

(*) Séance du 3 décembre 1969.

(1) EINHORN et FEIBELMANN, *Ann. Chem.*, 361, 1908, p. 156.
(2) GLOEWER et LOWRY, *J. Chem. Soc.*, 101, 1904, p. 906.
(3) BERTRAND, *Thèse Sci. Phys.*, Toulouse, 1962.
(4) RAKOTONDRAIBE, BERTRAND et BÉDOS, *Comptes rendus*, 267, série C, 1968, p. 576.
(5) SCHWARZ, *Phys. methods in organic chemistry*, 1964, p. 151.

(*Laboratoire de Chimie,*
Faculté des Sciences,
Tananarive, Madagascar
et *Laboratoire de Chimie des Terpènes,*
Faculté des Sciences,
118, *route de Narbonne*, 31-*Toulouse*,
Haute-Garonne.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Oxyalcoylation des composés aromatiques par les oléfines mercurées. Stéréochimie de la réaction.* Note (*) de MM. **Marc Julia**, **Ryozo Kitoh** et **Roger Labia**, présentée par M. Henri Normant.

Le traitement des aromatiques par les butène-2 *cis* et *trans* mercurés conduit aux aryl-2 butanol-3 respectivement thréo et érythro. La spécificité est pratiquement totale avec le résorcinol diméthyléther et faible avec le vératrole.

Les composés aromatiques traités en milieu acide par les oléfines en présence de sels mercuriques conduisent à des alcools aryléthyliques. Les structures des produits obtenus et des intermédiaires organomercuriques mis en évidence font envisager un mécanisme comportant l'attaque du noyau aromatique par l'ion mercurinium et la solvolyse de l'organomercurique branché formé, avec participation du noyau [([1]) et références citées].

Un tel mécanisme doit être stéréospécifique car la réaction d'un ion mercurinium avec un nucléophile ([2]) et la solvolyse d'un dérivé aryléthylique ([3]) le sont.

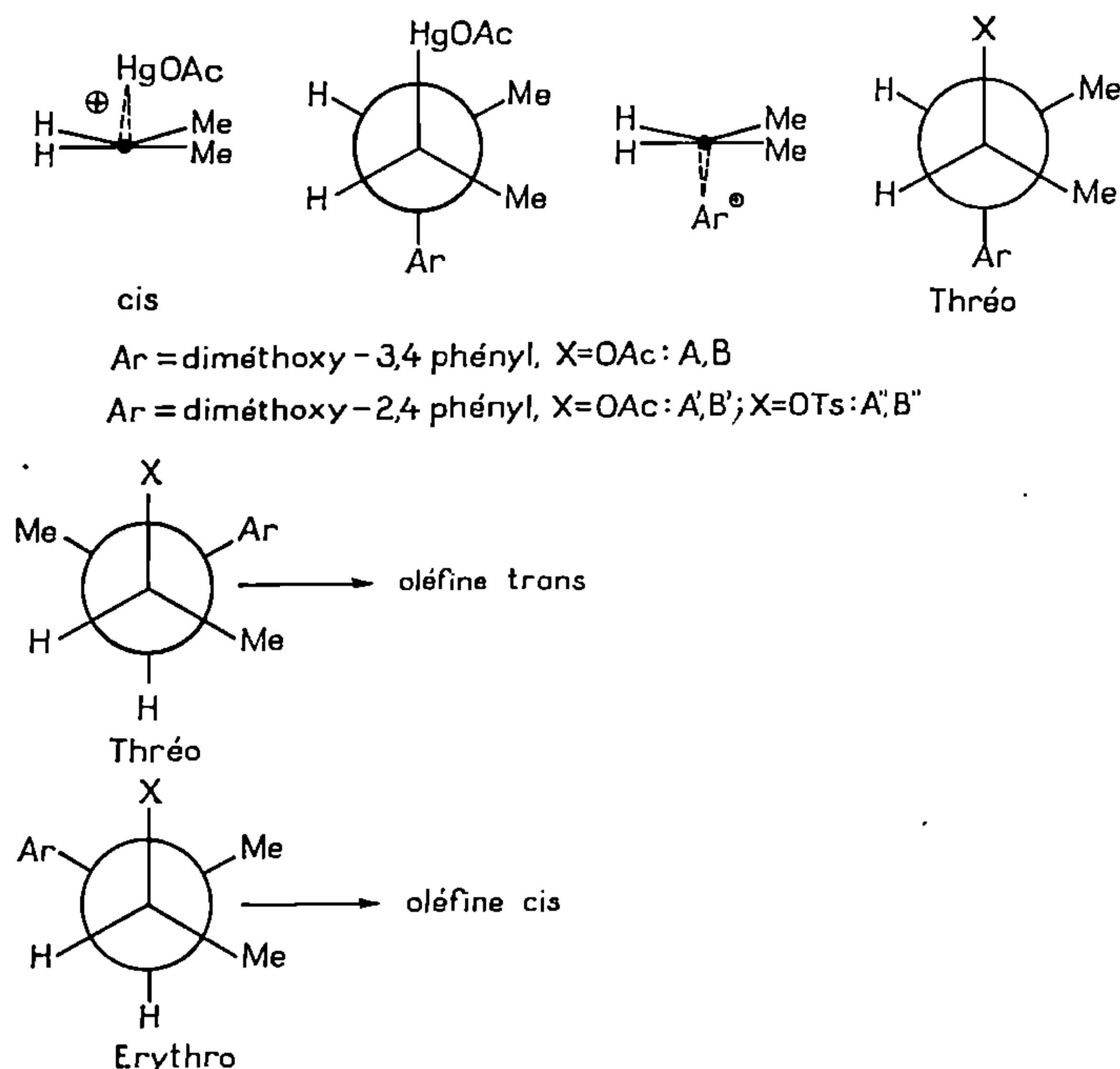
Une oléfine *cis* doit conduire à l'alcool (acétate) thréo et l'oléfine *trans* à l'isomère érythro. Le présent travail a pour but d'examiner si c'est bien le cas.

On a choisi les deux isomères des butène-2 qui devraient conduire à des aryl-2 butanol-3 isomères apparentés aux produits bien connus ([3]). Les oléfines traitées par l'acétate mercurique (1 équiv) dans l'acide acétique avec l'acide perchlorique (aqueux à 60 %, 1 équiv) ou le trifluorure de bore (1 équiv) ou l'acide fluoborique (40 % aqueux, 1 ou 0,1 équiv) et un excès de vératrole (3-6 équiv) quelques heures à 40-70° ont fourni des mélanges $É_{0,1}$ 110° de deux acétates isomères que l'on appellera A et B (*voir* ci-dessous les structures) les proportions A/B étant d'environ 25/75 à partir du butène *cis* et 50/50 à partir du *trans*. La réaction n'est donc que très peu stéréospécifique. Des échantillons purs ont été obtenus par chromatographie préparative en phase vapeur. On constate d'ailleurs que si l'on traite les oléfines isomères de la même façon mais en l'absence d'aromatique l'oléfine qu'on peut récupérer est un mélange des deux stéréoisomères. Il semble donc qu'il y ait compétition entre l'isomérisation de l'oléfine et la réaction d'oxyalcoylation.

Un noyau plus réactif pouvant permettre de gagner de vitesse l'isomérisation de l'oléfine, on a utilisé le diméthyléther du résorcinol. La réaction est dans ce cas effectivement stéréospécifique à 92 % avec HBF_4 et à 100 % avec BF_3. Le butène *trans* fournissant l'acétate A', $É_{0,1}$ 114° et le *cis* l'acétate B', $É_{0,1}$ 109°. Les couples d'isomères A, B et A', B' ont été comparés aux isomères bien connus du phényl-2 butanol-3 A_0 érythro et B_0 thréo ([3]). Les spectres R.M.N. montrent une similitude frappante

entre A_0, A et A′, de même qu'entre B_0, B et B′. Le tableau des quelques déplacements chimiques ci-dessous confirme l'attribution des configurations érythro à A et A′ et thréo à B et B′, ce qui est en accord avec le mécanisme envisagé.

Une vérification supplémentaire a été obtenue par l'élimination base catalysée effectuée sur les tosylates A″ et B″ correspondant à A′ et B′ à l'aide de *t*-BuOK dans le DMSO; $É_{0,1}$ 83°; n_D^{22} 1539. Le tosylate A″

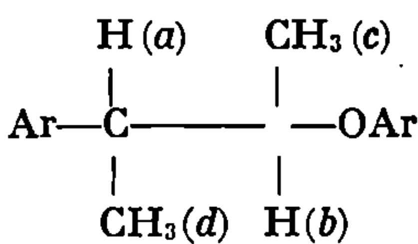


a fourni une seule oléfine qui d'après ses spectres ultraviolets, $\lambda_{max} = 237$ mμ, ε = 9 260 et R.M.N., est le diméthoxy phényl-2 butène-2 où les deux méthyles sont *cis*, en accord avec une élimination *trans* sur l'isomère érythro.

Le tosylate B″ a fourni deux oléfines isomères de la précédente : l'une $É_{0,1}$ 79°; n_D^{22} 1,531 est le diméthoxy phényl-2 butène-2 *trans*, ultraviolet, $\lambda_{max} = 230$ mμ; ε = 8 290, R.M.N. et l'autre est identique à l'isomère *cis* ci-dessus. L'obtention d'oléfine *trans* est bien en accord avec la configuration thréo attribuée à l'alcool. Cette oléfine *trans* n'est pas isomérisée en *cis* par les conditions de réaction.

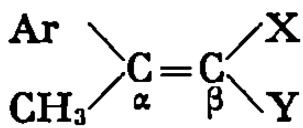
L'oléfine *cis* formée provient de l'élimination Hoffmann suivie d'une prototropie. On a fabriqué l'oléfine Hoffmann (diméthoxy-2′.4′ phényl-3 butène-1) $É_{0,1}$ 84°; n_D^{22} 1,525 par réaction du bromure de diméthoxy-2′.4′ phénylmagnésium avec le bromure de crotyle (à côté d'autres produits). Cette oléfine est transformée quantitativement en diméthoxy-2′.4′ phényl-2 butène-2 *cis*, par le tertiobutylate de potassium dans le DMSO.

TABLEAU I.



δ. Ar.	Phényle.			Vératryle.			Résorcinyl diméthyléther.		
	A_0. érythro.	B_0. thréo.	Δ.	A.	B.	Δ.	A′.	B′.	Δ
CH_3 (*c*)	0,97	1,11	0,14	1,02	1,12	0,10	1,05	1,10	0
CH_3 (*d*)	1,20	1,22	–	1,22	1,22	–	1,18	1,18	-
AcO	1,89	1,81	—0,8	2,00	1,88	—0,12	1,98	1,89	—0
H (*a*)	2,75	2,86	0,11	2,74	2,83	0,09	3,22	3,31	0
OCH_3	–	–	–	3,80	3,80	–	3,73	3,73	-
H (*b*)	4,97	5,04	0,07	4,93	5,02	0,09	5,02	5,11	0
Ar	7,11	7,16	–	6,71	6,72	–	6,70	6,72	-
$J_{a,b}$	~7,5	~6,5	–	~7,5	~6,5	–	~7,5	~6,5	-

TABLEAU II.



X=H, Y=CH_3 (*cis*);
X=CH_3, Y=H (*trans*).

Ar.	δ_{H_β}		$\delta_{CH_3\,\beta}$		λ_{max}(nm)		ε	
	cis.	*trans.*	*cis.*	*trans.*	*cis.*	*trans.*	*cis.*	*tra*
Phényl	5,64	5,50	1,78	1,56	243	235	10 200	8
Méthoxy-4 phényl	5,69	5,45	1,75	1,57	252	243	15 560	10
Diméthoxy-2.4 phényl	5,50	5,55	1,75	1,45	237	230	9 250	8

Des expériences analogues ont été effectuées avec les dérivés du vératrole et donnent des résultats parallèles.

Tous les nouveaux produits ont des constantes et des spectres en accord avec les structures proposées.

(*) Séance du 24 novembre 1969.

(1) M. JULIA et R. LABIA, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 104.

(2) W. KITCHING, *Organometal. Chem. Rev.*, 3, 1968, p. 61.

(3) D. J. CRAM, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 1964, p. 3767.

(4) G. H. SCHMID et M. HEINOLA, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 1968, p. 3466.

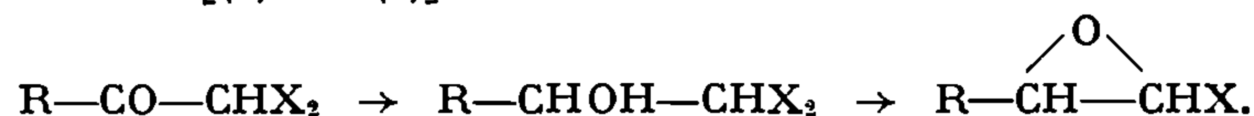
(*Laboratoire de Synthèse de Produits naturels, 11, rue Pierre-et-Marie-Curie, 75-Paris, 5e.*)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Époxydes α-bromés : synthèse et quelques propriétés.* Note (*) de M. **Pierre Duhamel**, Mme **Lucette Duhamel** et M. **Jean Gralak**, présentée par M. Henri Normant.

Nous décrivons deux époxydes α-bromés R—CH—CHX (pont O) ($X = Br$; $R = t\text{-}C_4H_9$ et $O_2N—C_6H_4$) obtenus à partir d'alcools α, α-dibromés, par substitution nucléophile intramoléculaire. Le bromo-1, diméthyl-3.3 époxy-1.2 butane a été comparé aux deux chloroépoxydes isomères pour lesquels $R = t\text{-}C_4H_9$ et $n\text{-}C_4H_9$. Le groupe $t\text{-}C_4H_9$ stabilise considérablement les époxydes.

Les époxydes α-chlorés ont été très étudiés au cours de ces dernières années [(1) à (9)]. Les α-bromoépoxydes, par contre, sont moins connus; seuls quelques termes sont mentionnés dans la bibliographie [(10) à (13)].

Nous décrivons trois halogénoépoxydes : deux bromés (I et III), et un chloré (II). Ils ont été obtenus à partir d'alcools α, α-dihalogénés, par une méthode mise au point par l'un d'entre nous pour la synthèse des exemples chlorés [(1) à (3)].



Les cétones dihalogénées obtenues à partir des cétones correspondantes par action du brome selon (14) ou du chlorure de sulfuryle selon (15), ont été réduites en alcools par $LiAlH_4$ ($R = t\text{-}C_4H_9$) ou BH_4Na ($R = O_2N—C_6H_4$). Les alcools ont été transformés en époxydes α-halogénés par action de l'hydroxyde de sodium.

Les α-halogénoépoxydes sont caractérisés en infrarouge par des absorptions entre 1200 et 1300 cm^{-1} et entre 920 et 945 cm^{-1}. En R.M.N., la faible valeur de la constante de couplage ($J = 1$ à $1{,}5$ Hz) est en faveur d'une structure *trans*. Leurs principales caractéristiques sont indiquées ci-dessous.

Époxydes R—CH—CHX (pont O).

	R.	X.	É (°C/mm Hg).	R. M. N. RCH.	CHX.	Infrarouge (cm^{-1}).	Rdt (%).
(I).....	$t\text{-}C_4H_9$	Br	43/13	3,0	5,06	1235, 1290, 930, 945	72
(II)....	$t\text{-}C_4H_9$	Cl	32-34/10	2,9	4,9	1240, 1290, 930, 940	67
(III)...	$O_2N—C_6H_4$	Br	F 88	4,18	5,10	1255, 920	33

Contrairement à la plupart des chloroépoxydes connus [(1) à (4)], ils ne se transforment que très lentement à température ordinaire, en aldéhydes α-halogénés R—CHX—CHO. L'isomérisation peut être rendue totale par un chauffage prolongé.

Nous avons comparé les réactivités des époxydes (I), (II) et (II') ($R = n\text{-}C_4H_9$, $X = Cl$) vis-à-vis de la pipéridine, en déterminant la quantité d'halohydrate formé. Les résultats du tableau suivant mettent en évidence l'influence de la structure et de la nature de l'halogène : l'époxyde chloré linéaire est beaucoup plus réactif que le ramifié; l'époxyde bromé est plus réactif que le chloré de même structure.



Action de la pipéridine sur R—CH—CHX.

Époxyde : 0,6 mol/l; amine : 1,1 mol/l; solvant : éther de pétrole (É 40-50°).

	Époxyde halogéné. R.	X.	Halohydrate formé après 6 h entre — 5 et 0° (%).	à reflux (%).
(I)............	$t\text{-}C_4H_9$	Br	0,4	27
(II)...........	$t\text{-}C_4H_9$	Cl	Traces	1,5
(II')...........	$n\text{-}C_4H_9$	Cl	95 ([16])	–

La stabilité des halogénoépoxydes décrits met en évidence l'influence des facteurs stérique pour (I) et (II), et électronique pour (III). Ainsi, l'isolement de (III) a été possible bien que les phényl-1 halogéno-2, époxy-1.2 éthanes non substitués sur le noyau soient très instables [X = F ([17]), Cl [([4]), ([3])], Br ([8])].

(*) Séance du 3 décembre 1969.

([1]) A. Kirrmann, P. Duhamel et M. R. Nouri-Bimorghi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 3, 1964, p. 264.

([2]) A. Kirrmann, P. Duhamel et M. R. Nouri-Bimorghi, *Ann. Chem.*, 33, 1966, p. 691.

([3]) M. R. Nouri-Bimorghi, *Thèse Sciences physiques*, Paris, 1967.

([4]) A. Kirrmann et M. R. Nouri-Bimorghi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1968, p. 3213.

([5]) J. Villieras, G. Lavielle, R. Burgada et B. Castro, *Comptes rendus*, 268, Série C, 1969, p. 1164.

([6]) B. Castro, N. Ferracutti et J. Villieras, Communication à l'Assemblée annuelle de la Société chimique, Toulouse, 27 mai 1969.

([7]) B. Castro, J. Villieras et M. Ferracutti, *Comptes rendus*, 268, série C, 1969, p. 1403.

([8]) G. Köbrich et R. H. Fischer, *Chem. Ber.*, 101, 1968, p. 3208.

([9]) G. Köbrich et W. Werner, *Tetrahedron Letters*, 1969, p. 2181.

([10]) A. Würtz, *Ann. Chim.*, 69, 1863, p. 321.

([11]) E. Demole, *Chem. Ber.*, 9, 1876, p. 45.

([12]) H. O. L. Fischer et C. Toube, *Chem. Ber.*, 60, 1927, p. 1704.

([13]) A. Hassner et P. Catsoulacos, *J. Org. Chem.*, 32, 1967, p. 549.

([14]) V. P. Kravets, G. I. Chervenyak et G. V. Greinev, *Zhur. Org. Khim.*, 5, n° 2, 1966, p. 1244.

([15]) D. P. Wyman et P. R. Kaufman, *J. Org. Chem.*, 29, 1964, p. 1956.

([16]) L. Duhamel, P. Duhamel et M. R. Nouri-Bimorghi, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1967, p. 1186.

([17]) E. Elkik et M. Le Blanc, *Comptes rendus*, 269, série C, 1969, p. 173.

(*Laboratoire de Chimie organique,*
Faculté des Sciences de Rouen,
76-Mont-Saint-Aignan, Seine-Maritime.)

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la chloration ménagée en phase gazeuse du cyclopentane.* Note (*) de M. **François Gaymard** [1], transmise par M. Max Mousseron.

Le cyclopentane a été soumis à la chloration ménagée en phase gazeuse à différentes températures (de 250 à 450°C). Plus de 95 % des produits condensables à la température d'ébullition du cyclopentane ont été analysés et identifiés. Des mécanismes plausibles sont proposés. Ils expliquent en particulier la formation très importante à haute température de *trans*-dichloro-1.2 cyclopentane.

Dans le but d'étudier l'oxychloration du cylopentane, nous avons été amenés tout naturellement à réaliser la chloration de ce composé à diverses températures dans des conditions expérimentales identiques à celles de l'oxychloration déjà décrites [1a].

Identification des produits de chloration. — Le tableau I indique les pourcentages pondéraux des divers produits chlorés obtenus par C. P. V. (colonne « Ucon-Polar » 50 HB 2000 20 %) sur brique-maille 42/60) après étalonnage de l'appareil.

Tableau

Produits de chloration du cyclopentane.

Produits.	N°	Temps de rétention (mn).	Pourcentages pondéraux (%). 250°C.	350°C.	450°C.
C_5H_{10}	1	1	–	–	–
C_5H_8	2	1	Traces	Traces	6
C_5H_7Cl	3	1,8	»	»	1
C_5H_7Cl	4	2	»	»	2
C_5H_9Cl	5	2,2	95	93	26
$C_5H_8Cl_2$-*trans*-1.2	6	7,2	2	4	52
$C_5H_8Cl_2$-*trans*-1.3	7	12	2	2	5
$C_5H_8Cl_2$-*cis*-1.3	8	23	1	1	3
X	9	42	Traces	Traces	1
$C_5H_7Cl_3$	10	47	»	»	3

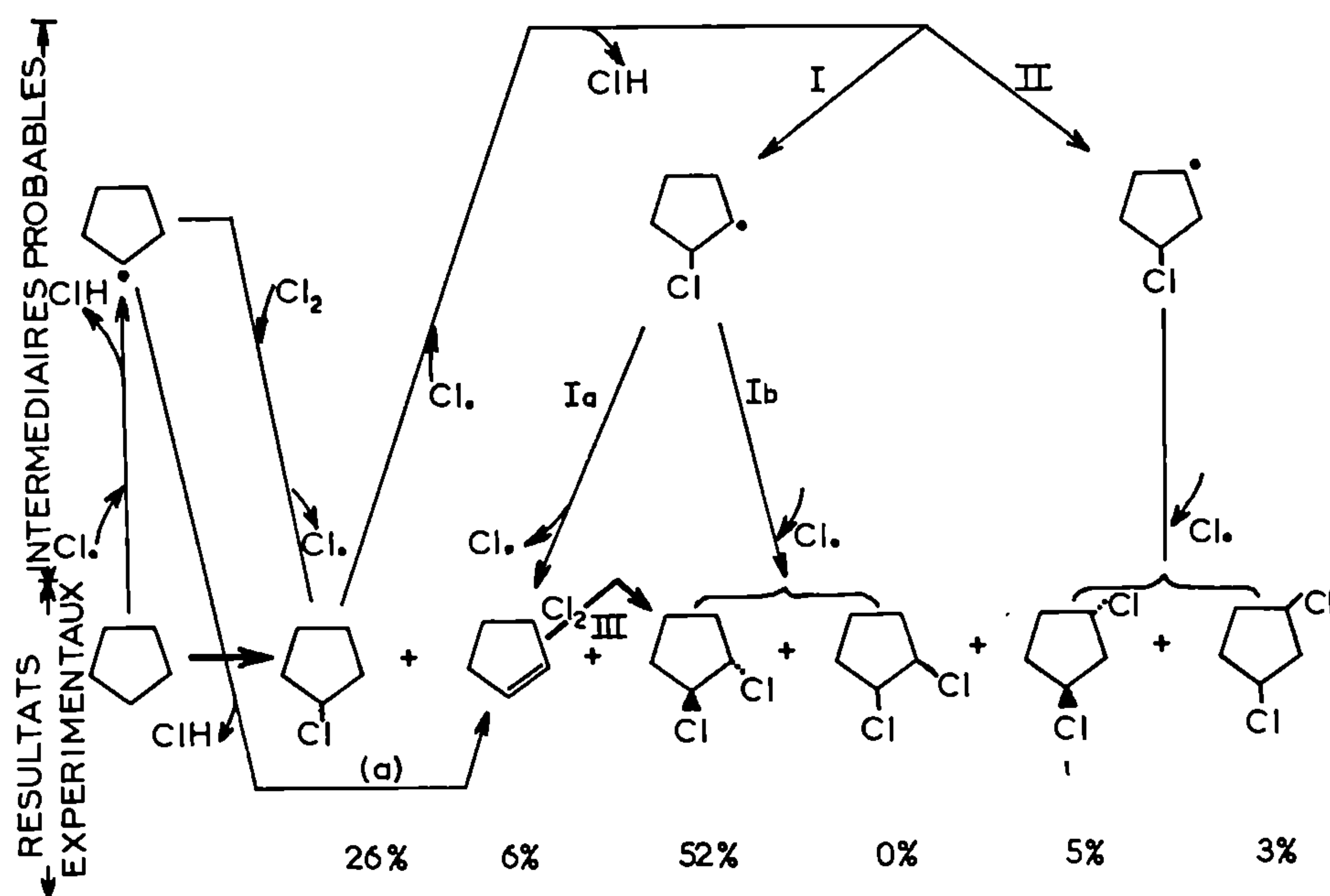
Colonne : « Ucon Polar » 50 HB 2000 20 % sur brique (maille 42/60); longueur : 3,3 m; diamètre : 4 mm; température : 115°C; débit H_2 : 7,2 l/h.

Les produits (1) à (10) ont été isolés par chromatographie préparative en phase gazeuse et identifiés par spectrométrie de masse, infrarouge et R. M. N. Nous ne commenterons ici que les identifications des dichlorocyclopentanes.

La nature du composé (6) (*trans*-dichloro-1.2 cyclopentane) a été suggérée par la spectrométrie de masse ($M^+ = 138$ et abondances isotopiques données par les rapports P + 2/P et P + 4/P). Ces résultats sont en accord avec la

formule brute $C_5H_8Cl_2$. Ce composé ne présente pas de liaisons multiples et le spectre infrarouge confirme la présence de liaisons C—Cl (652 et 688 cm^{-1}). L'étude approfondie du spectre R. M. N. nous a conduit à envisager un dichloro-1.2 cyclopentane (multiplet complexe entre 1,8 et $2,7.10^{-6}$) associé à 6 protons, et surtout deux faux triplets centrés respectivement à 4,22 et $4,32.10^{-5}$ correspondant à 2 protons).

L'étude du système de spin AA'BB'CC'XX' envisageable *a priori* pour le dichloro-1.2 cyclopentane ne nous a pas permis de préciser la stéréo-



chimie de ce composé (6). Aussi avons-nous réalisé la synthèse des deux isomères *cis* et *trans* [(10), (15)]. Les spectres de masse, infrarouge et R. M. N. du produit (6) sont superposables à ceux du dérivé *trans*.

Le spectre de masse du produit (7) ($M^+ = 138$ et abondances isotopiques identiques à celles de (6) suggèrent un isomère du *trans*-dichloro-1.2 cyclopentane. Ce n'est pas le dérivé *cis*-1.2 que nous avons synthétisé. En R. M. N. la présence de deux massifs centrés à $2,3.10^{-6}$ d'une part et $4,5.10^{-6}$ d'autre part, respectivement associés à 6 et 2 protons, nous a conduit à envisager un dichloro-1.3 cyclopentane. L'analyse soignée du spectre R. M. N. nous a permis de préciser la stéréochimie.

Le couplage des protons méthyléniques en C_2 est particulièrement instructif. Dans le dérivé *trans*, ces protons sont équivalents et sont dédoublés par les hydrogènes également équivalents portés par les carbones C_1 et C_3. On doit obtenir un triplet bien défini. C'est ce que nous avons

observé pour le produit (7) ($\delta_{CS_2} = 2{,}48.10^{-6}$; J = 5,5 C. P. S.). Pour l'isomère *cis* les protons en C_2 ne sont pas équivalents et nous devons nous attendre *a priori* à obtenir un spectre plus complexe. De plus, dans ce composé, le couplage entre les hydrogènes en C_4 et C_5 (qui résonnent aux champs les plus élevés) doit être plus faible (à cause de l'angle dièdre) que le couplage entre ces mêmes protons dans le dérivé *trans*. Aussi peut-on prévoir que la séparation entre les signaux des protons méthyléniques qui résonnent à champ fort sera plus nette dans l'isomère *trans* que dans le *cis*. Certes ces arguments ne s'appliquent strictement que si les groupements méthylènes considérés sont éclipsés ([16]), dans le cyclopentane, ils ne sont pas complètement éclipsés [([17]), ([18])] mais nous pensons avec Russel et Ito ([11]) que l'approximation reste néanmoins valable.

Le spectre de masse du produit (8) est extrêmement voisin de celui du *trans*-dichloro-1.2 cyclopentane. Les analyses détaillées des deux spectres sont identiques. Seules diffèrent les intensités relatives de quelques pics. Aussi avons-nous pensé être en présence d'un autre isomère dichloré du cyclopentane. Le spectre R. M. N. correspond à celui de l'isomère *cis*-1.3 dont nous avons fait ci-dessus l'analyse *a priori*. Les résultats de la littérature ([11]) sont en parfait accord avec nos identifications.

Nous avons pu isoler en outre un trichlorocyclopentane (10) pour lequel la spectrométrie de masse donne la formule brute $C_5H_7Cl_3 (M^+ = 172)$. En spectrométrie R. M. N. les trois protons déplacés vers les champs faibles par trois atomes de chlore apparaissent sous forme d'un massif centré à $4{,}5.10^{-6}$, les quatre protons méthyléniques forment un ensemble très complexe entre 2,0 et $3{,}3.10^{-6}$. Une étude détaillée semble indiquer un trichloro-1.2.3 cyclopentane dont la stéréochimie reste à définir.

Discussion. — La chloration à diverses températures (250, 350 et 450°C) nous a permis de nuancer les résultats mécanistiques auxquels nous avions aboutis dans le cas de la chloration du cyclopentane en phase vapeur (schéma I). La formation d'un dérivé monochloré pouvant s'expliquer très facilement par voie radicalaire, nous nous sommes surtout intéressés aux mécanismes de formation des produits dichlorés. *A priori*, ceux-ci peuvent provenir, soit de la chloration du monochlorocyclopentane recyclé (voie I), soit de la chloration du cyclopentène (voie III) que nous avons nettement mis en évidence dans nos produits à 450°C. La formation de cyclopentène s'effectuerait selon la réaction (*a*) : $C_5H_9 + Cl \xrightarrow{(a)} C_5H_8 + HCl$ favorisée à haute température ([13]). Nos résultats sont en parfait accord avec cette hypothèse : à 450°C, nous avons 6 % de cyclopentène et 52 % de *trans*-dichloro-1.2 cyclopentane, alors qu'aux températures moins élevées, nous n'obtenons que des traces de cyclopentène et des pourcentages très faibles de produits dichlorés. De plus à 450°C, nous n'obtenons que 26 % de monochlorocyclopentane contre 95 % à 250°C. Il y aurait donc compé-

tition entre les voies I et III, cette dernière étant nettement privilégiée à température élevée.

Notons que la chloration du cyclohexane effectuée dans les mêmes conditions, aboutit à des résultats voisins [14] et que nous avons montré que la chloration du monochlorocyclohexane à 450°C ne pouvait rendre compte à elle seule de la présence importante de *trans*-dichloro-1.2 cyclohexane. Il semble que la même conclusion doive être envisagée dans le cas du cyclopentane.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) Ce travail fait partie de la thèse de Doctorat ès sciences de M. F. Gaymard.

(2) J. Reisse, L. Nagels et G. Chiordoglu, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 74, 1965, p. 162.
(3) A. J. Lorquet et W. H. Hamill, *J. Phys. Chem.*, 67, n° 8, 1963, p. 1709.
(4) J. C. Celotti, R. Ottinger, J. Riess et G. Chiordoglu, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 73, 1964, p. 297.
(5) G. Chiordoglu, R. de Proost et B. Tursch, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 67, 1958, p. 198.
(6) J. D. Roberts et V. C. Chambers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 73, 1951, p. 5032.
(7) H. R. Buys, C. Altona et E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.*, 87, 1968, p. 53.
(8) C. Altona, H. R. Buys, H. J. Hageman et E. Havinga, *Tetrahedron*, 23, 1967, p. 2265.
(9) C. Altona, H. R. Buys et E. Havinga, *Rec. Trav. Chim.*, 85, 1966, p. 973.
(10) M. S. Fharasch et H. C. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.*, 61, 1939, p. 3432.
(11) G. A. Russel et A. Ito, *J. Amer. Chem. Soc.*, 85, 1963, p. 3983.
(12) A. Ito, *Ph. D. Thèse*, Iowa State University Library Ames, Iowa.
(13) J. A. Barnard et V. J. Iberson, *Combustion and flame*, 9, 1965, p. 149.
(14) L. Audier, F. Gaymard, R. Guedj et J. Jullien, *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1969, p. 1192.
(15) J. R. Campbell, J. K. N. Jones et S. Wolfe, *Canad. J. Chem.*, 44, 1966, p. 2339.
(16) F. A. L. Anet, *Canad. J. Chem.*, 39, 1961, p. 789.
(17) X. S. Pitzer et W. E. Donath, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 3213.
(18) F. V. Brutcher, T. Roberts, S. J. Barr et N. Pearson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 81, 1959, p. 4915.

(*Laboratoire de Chimie structurale,*
Faculté des Sciences,
28, *avenue Valrose,*
06-*Nice,*
Alpes-Maritimes.)

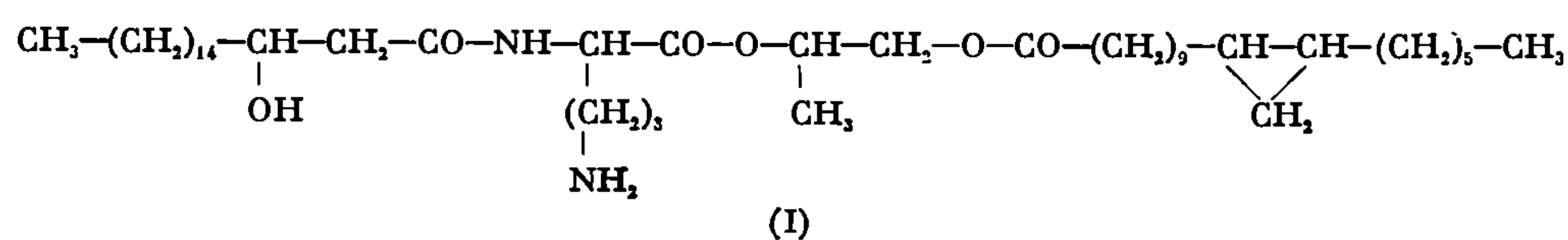
CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur les structures de lipides à ornithine de* Brucella melitensis *et de* Mycobacterium bovis (B. C. G.) (1). Note (*) de M. **Jean-Claude Prome**, Mmes **Charlotte Lacave** et **Marie-Antoinette Laneelle**, transmise par M. Fernand Gallais.

Nous avons isolé deux lipides contenant de l'ornithine, à partir de *Brucella melitensis* et de *Mycobacterium bovis* (B.C.G.). Nous proposons les structures I et II respectivement pour ces lipides. L'acide β-hydroxystéarique amidifie le groupe α-aminé de l'ornithine dont le groupe carboxyle est estérifié par un diol. Le deuxième hydroxyle de ce dernier est estérifié par des acides gras. La différence essentielle réside dans la nature de ce diol : propane-diol-1.2 dans les *Brucella*, éthylène-glycol dans B.C.G.

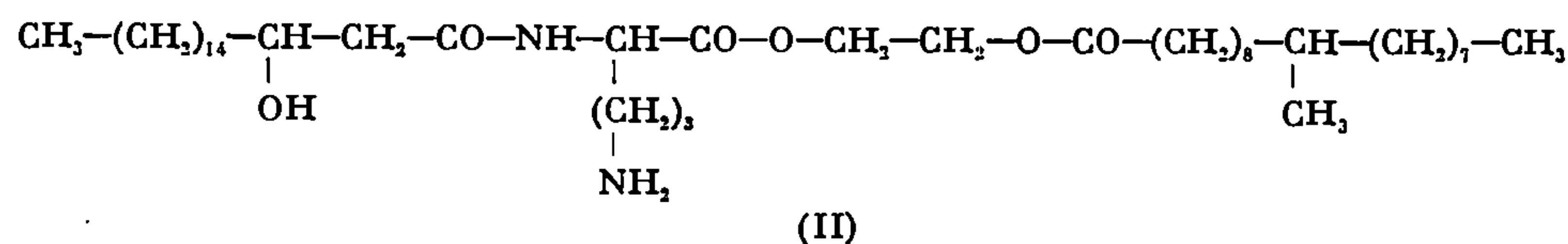
Dès 1963, la présence de lipides complexes contenant l'ornithine a été signalée dans les Mycobactéries (souche 1217) et dans *Brucella melitensis* (2). Deux types de dérivés lipidiques contenant des acides aminés basiques (ornithine, lysine ou les deux) ont été décrits jusqu'ici dans diverses espèces bactériennes : soit ester de l'acide aminé avec un phosphatidyl-glycérol [(3), (4)], soit amide de l'acide aminé (fonction α-aminée) avec un acide gras [(2), (5), (6), (7), (8)], le carboxyle de l'acide aminé estérifiant un alcool non identifié; dans le dernier cas, ce dérivé est dépourvu de phosphore et aucune structure totale n'en a encore été donnée.

Les travaux les plus récents [(7), (8), (9)] signalent l'existence d'acides hydroxylés dans ces complexes : mélange d'acides β-hydroxylés sous forme amide dans la siolipine A de Streptomyces [(7), (8)], acide α-hydroxy-cyclopropanique en C_{18} sous forme ester dans *Thiobacillus thiooxidans* (9).

Dans cette Note, nous proposons la structure (I) pour le dérivé de l'ornithine isolé de *Brucella melitensis*; par analogie, et à la suite de comparaisons expérimentales, nous donnons la structure (II) pour un lipide à ornithine issu de *Mycobacterium bovis* (B. C. G.).



(I)



(II)

La fraction « lipide à ornithine » dépourvue de phosphore, est extraite avec les phospholipides et isolée après chromatographie sur couche mince

d'acide silicique. L'établissement de la structure (I) repose sur les faits expérimentaux suivants :

1. Mise en évidence de l'ornithine. — Par hydrolyse acide, les lipides à ornithine de *Brucella melitensis* et *Mycobacterium bovis* (B. C. G.) libèrent cet acide aminé qui a été identifié par chromatographie sur papier (révélation spécifique par le réactif à la vanilline) ([10]) et à l'aide de l'autoanalyseur « Technicon ». Un groupement aminé reste libre dans le lipide entier puisqu'il se révèle par la ninhydrine. Après action de la ninhydrine, si on oxyde le produit carbonylé formé par le mélange permanganate/periodate et si on hydrolyse le dérivé obtenu, on peut mettre en évidence la formation d'acide glutamique. C'est donc la fonction amine en position δ qui est libre dans le lipide initial. Ceci est également montré par la facilité de cyclisation du lipide en composé (III *b*). Comme des liaisons amides sont décelables par le spectre infrarouge l'ornithine est liée par son groupement α-aminé à un acide gras.

2. Liaisons esters. — Le spectre infrarouge montre la présence de liaisons ester. La potasse diluée rompt ces liaisons en donnant trois composés :

— un acide gras identifié par chromatographie en phase vapeur : c'est l'acide lactobacillique dans *Brucella*, déjà mis en évidence dans les lipides totaux ([11]) et les acides tuberculostéarique et palmitique dans B. C. G. qui contient plusieurs dérivés de l'ornithine voisins;

— un diol : propanediol-1.2 dans le cas de *Brucella*, éthylène-glycol dans B. C. G., identifiés par chromatographie en phase vapeur sur « Porapak *Q* » :

— un composé A plus polaire contenant l'ornithine et un acide gras lié par une liaison amide.

3. Identification du composé. — Par hydrolyse acide dans l'éthanol ([12]) on libère l'ornithine et un mélange d'esters d'acides gras se comportant en chromatographie sur couche mince comme un mélange d'acides hydroxylés et d'acides insaturés. Les esters hydroxylés sont séparés par chromatographie sur couche mince d'acide silicique. Le constituant majeur est identifié au β-hydroxystéarate d'éthyle aussi bien dans *Brucella* que dans B. C. G. en raison du même comportement sur couche mince et en chromatographie en phase vapeur de cet ester et du β-hydroxystéarate d'éthyle témoin ainsi que de sa transformation en acide α, β-insaturé; il se forme l'acide octadécène-2-oïque en acétylant l'ester et en le saponifiant.

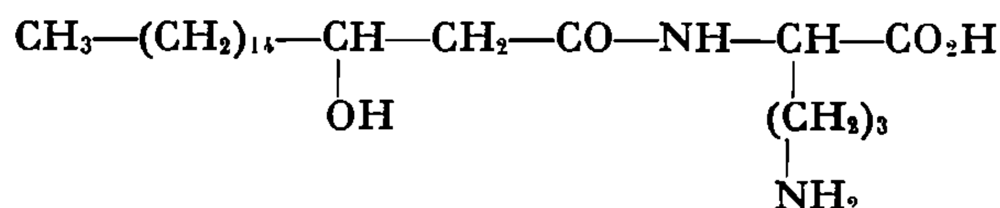
Enfin, les esters non hydroxylés libérés par l'hydrolyse, sont un mélange où prédomine l'octadécène-2 oate d'éthyle identifié par chromatographie en phase vapeur et spectre ultraviolet. La formule (III *a*) représente le composé A.

Il nous restait à vérifier si l'hydroxyle du β-hydroxystéarate était libre dans le lipide entier : le spectre infrarouge ne nous a donné qu'une idée imprécise par suite de la présence de groupements aminés et esters. Nous

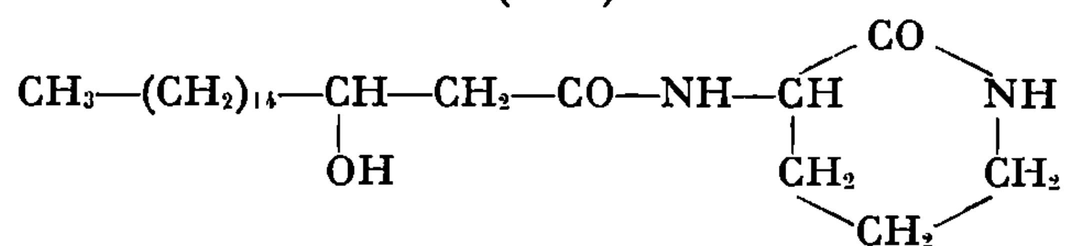
avons traité le lipide par une solution éthérée de diazométhane à froid et pendant un temps court (1 h). On obtient alors principalement deux types de composés B et C séparés par chromatographie sur gel de silice :

— Le composé B (R_f le plus faible) n'est plus révélable par la ninhydrine mais libère l'ornithine après hydrolyse. Le diazométhane a probablement provoqué la lactamisation du lipide en pipéridone; il est connu que le diazométhane catalyse la transestérification des esters par les alcools ([13]) et il est vraisemblable que son action soit similaire sur les δ-aminoesters, permettant ici la cyclisation de l'ornithine; le caractère intramoléculaire de la réaction étant en outre un facteur favorable. Ce composé B auquel nous attribuons la formule (III *b*) ne présente pas d'absorption infrarouge à 5,8 μ, mais absorbe à 2,8 μ; il possède donc un hydroxyle libre et pas de fonction ester. Ce résultat nous permet de penser que l'hydroxyle en β de l'amide octadécanoïque est libre dans le lipide d'origine, la transestérification d'esters normaux par le diazométhane ne se produisant pas dans les conditions où nous avons opéré.

— Le composé C (R_f supérieur) possède le même R_f que le stéaroyloxy-1 propanol-2 que nous avons synthétisé. On peut donc penser que l'ornithine estérifie l'hydroxyle secondaire du propanediol-1.2, l'acide lactobacillique estérifiant l'hydroxyle primaire. Cependant, on connaît l'extrême facilité de migration d'un reste acyle porté par un hydroxyle secondaire sur l'hydroxyle primaire dans les α-glycols, et les positions relatives des restes acyles sur le propanediol-1.2 sont encore incertaines.



(III *a*)



(III *b*)

Ce travail nous a conduits à déterminer la structure d'un dérivé de l'ornithine dans les lipides de *Brucella melitensis* et de B. C. G., mais il faut signaler l'existence d'autres produits mineurs (autres acides gras liés sous forme esters, comme l'acide palmitique dans le B. C. G., et acides hydroxylés non identifiés liés sous forme amide). Nous n'avons pu mettre en évidence de lysine, contrairement aux siolopines [(7), (8)]. Les résultats expérimentaux feront l'objet d'une publication plus détaillée.

(*) Séance du 15 décembre 1969.

(1) 20e Communication sur la chimie des microorganismes; 19e Communication : M. Welby-Gieusse, M. A. Laneelle et J. Asselineau, *Europ. J. Biochem.*, 1969 (sous presse).

([2]) M. A. LANEELLE, G. LANEELLE et J. ASSELINEAU, *Biochim. Biophys. Acta*, 70, 1963, p. 99.

([3]) C. E. PARK et L. R. BERGER. *J. Bacteriol.*, 93, 1967, p. 230.

([4]) H. M. T. HOUTMULLER et L. L. M. VAN DEENEN, *Biochim. Biophys. Acta*, P. N. 1222, 1962.

([5]) J. A. DEPINTO, *Biochim. Biophys. Acta*, 144, 1967, p. 113.

([6]) A. GORCHEIN, *Biochim. Biophys. Acta*, 152, 1968, p. 358.

([7]) J. KAWANAMI, A. KIMURA et H. OTSUKA, *Biochim. Biophys. Acta*, 152, 1968, p. 808.

([8]) J. KAWANAMI et H. OTSUKA, *Chem. Phys. Lipids*, 3, 1969, p. 135.

([9]) H. W. KNOCHE et J. M. SHIVELY, *J. Biol. Chem.*, 244, 1969, p. 4773.

([10]) M. JUTISZ dans E. LEDERER, *La chromatographie en Chimie organique et biologique*, 2, Masson, Paris, 1960, p. 374.

([11]) O. W. THIELE, C. LACAVE et J. ASSELINEAU, *Europ. J. Biochem.*, 7, 1969, p. 393.

([12]) L. CROMBIE, *J. Chem. Soc.*, 1955, p. 999.

([13]) H. BREDERECK, R. SIEBER et L. KHAMPHENKEL, *Chem. Ber.*, 89, 1956, p. 1169.

(*Laboratoire de Chimie-Biologique,*
Faculté des Sciences,
84, *Grande-Rue Saint-Michel,*
31-*Toulouse, Haute-Garonne.*)

FIN DU TOME DEUX CENT SOIXANTE NEUVIÈME

COMPTES RENDUS

DES SÉANCES DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES.

TABLES DU TOME 269.

JUILLET-DÉCEMBRE 1969.

SÉRIE C. — SCIENCES CHIMIQUES.

I. — PARTIE SCIENTIFIQUE.

Pages.

HISTOIRE DES SCIENCES.

CHIMIE PHYSIQUE.

Chimie physique.

Cinétique chimique.

Thermochimie.

Electrochimie.

Spectrochimie.

Chimie minérale.

Chimie organique.

Chimie biologique.

II. — AUTEURS.

L

PARIS — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS
QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55
182852-71

Imprimé en France